

Série A. N° 149
N° d'Ordre 171

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR M. JOSEPH LAISSUS

INGÉNIEUR DU CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS

CHEF DE TRAVAUX A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE D'AÉRONAUTIQUE

1^{re} Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CÉMENTATIONS MÉTALLIQUES

2^e Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 16 JUIN 1927, devant la Commission d'examen

MM. : A. JOB,

M. GUICHARD

C. MAUGUIN

Président.

} *Examineurs.*



ÉDITIONS DE LA REVUE DE MÉTALLURGIE

5, CITÉ PIGALLE, PARIS (IX^e)

—
1927

Série A N° 149
N° d'Ordre 171

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR M. JOSEPH LAISSUS

INGÉNIEUR DU CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS

CHEF DE TRAVAUX A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE D'AÉRONAUTIQUE

1^{re} Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CÉMENTATIONS MÉTALLIQUES

2^e Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le

16 JUIN

1927, devant la Commission d'examen

MM. : A. JOB,

Président.

M. GUICHARD

C. MAUGUIN

} *Examineurs.*



ÉDITIONS DE LA REVUE DE MÉTALLURGIE

5, CITÉ PIGALLE, PARIS (IX^e)

—
1927

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur* Physique du globe.

Doyens honoraires P. APPEL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires
 P. PUISEUX.
 V. BOUSSINESQ.
 A. JOANNIS.
 H. LE CHATELIER.
 H. LEBESGUE.
 A. FERNBACH.
 A. LEDUC.
 G. SAGNAC.

Professeurs
 Emile PICARD..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.
 G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
 E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
 P. JANET..... Electrotechnique générale.
 F. WALLERANT..... Minéralogie.
 H. ANDOYER..... Astronomie.
 P. PAINLEVÉ..... Mécanique analytique et mécanique céleste.
 E. HAUG..... Géologie.
 Gabriel BERTRAND..... Chimie biologique.
 Mme P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
 M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
 C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.
 G. URBAIN..... Chimie minérale.
 Emile BOREL..... Calcul des probabilités et Physique mathématique.
 L. MARCHIS..... Aviation.
 Jean PERRIN..... Chimie physique.
 Rémy PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 H. ABRAHAM..... Physique.
 M. MOLLIARD..... Physiologie générale.
 E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
 L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
 E. VESSIOT..... Théorie des groupes et calcul des variations.
 A. COTTON..... Physique générale.
 J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
 Charles FABRY..... Physique.
 Charles PÉREZ..... Zoologie.
 Léon BERTRAND..... Géologie appliquée et géologie régionale.
 R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
 E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
 P. PORTIER..... Physiologie comparée.
 E. BLAISE..... Chimie organique.
 P.-A. DANGEARD..... Botanique.
 P. MONTEL..... Mécanique rationnelle.
 P. WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
 O. DUBOSCQ..... Biologie maritime.
 G. JULIA..... Mathématiques générales.
 A. JOB..... Chimie générale.
 A. MAILHE..... Etude des combustibles.
 L. LUTAUD..... Géographie physique.
 Eugène BLOCH..... Physique théorique et physique céleste.

E. HÉROUARD..... Zoologie.
 E. PÉCHARD..... Chimie (Enseign. P. C. N.)
 V. AUGER..... Chimie analytique.
 M. GUICHARD..... Chimie minérale.
 A. GUILLET..... Physique.
 C. MAUGUIN..... Minéralogie.
 L. BLARINGHEM..... Botanique.
 A. MICHEL-LÉVY..... Pétrographie.
 A. DEREIMS..... Géologie.
 R. DONGIER..... Physique du globe.
 A. DENJOY..... Calcul différentiel et intégral.
 H. BÉNARD..... Physique (P.C.N.).

E. DARMOIS..... Physique.
 G. BRUHAT..... Physique.
 H. MOUTON..... Chimie physique.
 L. JOLEAUD..... Paléontologie.
 M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
 A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).
 F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
 ROBERT-LÉVY..... Zoologie.
 L. DUNOYER..... Optique appliquée.
 A. GUILLIERMOND..... Botanique (P. C. N.)
 A. DEBIERNE..... Radoactivité.

Secrétaire Daniel TOMBECK.



A MA FEMME,

A MES PARENTS,

A MON BEAU-PÈRE,

M. l'Intendant Général TASSEL,

Directeur Honoraire au Ministère des Colonies,

Grand Officier de la Légion d'Honneur.

A MES MAITRES,

M. le Professeur Léon GUILLET,

Membre de l'Institut,

*Directeur de l'Ecole Centrale des Arts
et Manufactures,*

*Professeur au Conservatoire National des Arts
et Métiers.*

M. le Professeur A. JOB,

*Professeur à la Faculté des Sciences
et au Conservatoire National des Arts et Métiers.*

Qu'ils veuillent bien trouver ici l'hommage de
ma très profonde et très respectueuse reconnais-
sance.

Pages

INTRODUCTION	11
A. — Historique et généralités.....	11
B. — Plan d'ensemble des recherches..	14
CHAPITRE I. — Cémentation des alliages fer- reux par le chrome.....	17
CHAPITRE II. — Cémentation des alliages fer- reux par le tungstène....	40
CHAPITRE III. — Nouvelles recherches sur la cémentation des alliages ferreux par le chrome et le tungstène	51
CHAPITRE IV. — Cémentation des alliages fer- reux par le molybdène..	59
CHAPITRE V. — Cémentation des alliages fer- reux par le tantale.....	69
CHAPITRE VI. — Cémentation des alliages fer- reux par le vanadium....	78
CHAPITRE VII. — Cémentation des alliages fer- reux par le bore.....	89
CHAPITRE VIII. — Cémentation des alliages ferreux par le titane et le zirconium	99
CHAPITRE IX. — Cémentation des alliages fer- reux par l'uranium.....	111
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	116

Contribution à l'étude des cémentations métalliques

PAR M. J. LAISSUS

○ ○ ○

INTRODUCTION

A. — HISTORIQUE ET GÉNÉRALITÉS.

À l'heure actuelle, le mot « Cimentation » s'applique principalement à un traitement chimique ayant pour but de carburer en surface du fer ou un acier peu riche en carbone en vue d'un durcissement superficiel : ce n'est là, en réalité, qu'un cas particulier. C'est dans un sens beaucoup plus général que nous envisagerons ce terme et nous considérerons la cimentation comme l'action mutuelle de deux corps solides, métaux ou métalloïdes, en vue de leur pénétration et cela à des températures telles qu'un des deux corps au moins reste solide. Outre l'intérêt théorique présenté par un tel procédé de diffusion inter-solide, il faut reconnaître qu'au point de vue pratique la généralisation de la cimentation peut devenir dans certains cas extrêmement utile aux besoins des techniques modernes. Ce n'est plus seulement, en effet, un durcissement superficiel que l'on communique à un métal déterminé, mais c'est tout un ensemble de propriétés dépendant du corps cimentant et du produit à cimenter : on arrive ainsi à obtenir des caractéristiques très intéressantes au point de vue inoxydabilité à haute température, résistance à la corrosion par l'air, par l'eau, par les divers agents chimiques, facilité de polissage, etc...

Si on laisse de côté les vieux procédés d'extraction de l'argent à l'aide d'un « ciment » signalés déjà par Pliny l'Ancien, si on écarte les travaux relatifs à la cimentation par le carbone, on peut dire que le problème de la diffusion des métaux entre eux est relativement moderne.

L'histoire de cette question a déjà été faite d'une façon complète (1), néanmoins il nous a semblé utile de le reprendre ici succinctement en insistant sur les études intéressantes plus particulièrement le présent travail et en le complétant par l'analyse sommaire des recherches toutes récentes.

C'est en 1894 que Spring montra que certains

métaux pouvaient pénétrer les uns dans les autres par chauffage au dessous de leur point de fusion ; il tenta également de fabriquer des alliages en soumettant à des pressions très fortes les métaux constituants réduits à l'état de limailles.

À ces premières expériences purement qualitatives, vinrent bientôt s'ajouter des recherches quantitatives sur la pénétration mutuelle des métaux soit à l'état solide, soit à l'état liquide. Ces divers résultats sont consignés dans le *Bakerian Discourse*, travail très important dû à Sir Roberts Austen (1896).

Masing, en 1909, confirma les expériences de Spring en s'aidant des procédés de l'analyse thermique, de la métallographie microscopique, et même en utilisant les variations de conductibilité électrique correspondant à la formation progressive des solutions solides. Les solutions solides cuivre-nickel furent mises en évidence par ce procédé par Bruni et Meneghini en 1911.

Comme on peut le constater par ce qui précède, l'ensemble des travaux réalisés jusqu'à cette époque ne constituait pas un tout homogène, mais ne portait que sur des faits isolés. Si la diffusion niter-solide était démontrée réalisable, il n'en restait pas moins à déterminer les lois régissant cette diffusion, les conditions théoriques à réaliser pour son développement, etc...

C'est à M. H. Weiss que l'on doit d'avoir envisagé pour la première fois dans toute sa généralité le grand problème de la cimentation métallique en 1923, dans une très intéressante thèse de doctorat que nous allons résumer succinctement (2). Si nous laissons de côté l'histoire de la question, dont nous avons déjà parlé, nous y trouvons l'étude des points suivants :

a) TECHNIQUES IMPORTANTES. — Ce premier chapitre est consacré à la mise au point des divers procédés d'essais : obtention des hautes températures devant rester constantes pendant des temps variant de quelques jours à plusieurs mois (étuves à soufre et à mercure thermostat Haughton et

(1) Voir à ce sujet H. Weiss, thèse de Doctorat (Paris) 1923 et E. D. Martin, thèse de Doctorat (Nancy) 1924.

(2) H. Weiss. « Introduction à l'étude de la cimentation métallique », Ann. de Chim. Génér. série T XIX (juin 1923) et Revue Métall. (janvier 1924).

Hanson pour four électrique à résistance), réalisation d'un vide poussé (trompes à vapeurs de mercure fonctionnant avec vide préliminaire peu avancé).

b) EXPÉRIENCES QUALITATIVES. — Après avoir étudié les conditions de contact les plus favorables à la pénétration mutuelle, l'auteur procède à une série d'expériences qualitatives sur des couples de métaux formés d'une part par le cuivre, de l'autre par le zinc, l'étain, l'aluminium, l'antimoine, le fer, l'argent, l'or, le nickel, le mercure, d'où cette importante conclusion à savoir que la pénétration mutuelle à l'état solide se fait de deux façons :

1° Par formation et développement de zones de composés définis intermédiaires ;

2° Par transport à travers les solutions solides.

La température, le temps, la pression, l'écrasement, la grosseur et l'orientation des cristaux, la nature du contact sont les principaux facteurs influençant le phénomène.

c) EXPÉRIENCES QUANTITATIVES. *L'influence de la température.* — Afin d'éliminer un certain nombre de facteurs (irrégularité de contact et d'écrasement), M. H. Weiss emploie la méthode suivante : par refroidissement brusque de certains alliages, qui, à l'état d'équilibre, sont formés d'un seul constituant (solution solide de concentration uniforme) on obtient une solution solide hétérogène avec zone de composition variable bordant les cristaux d'un deuxième constituant. Par recuit le constituant hors d'équilibre disparaît et la solution solide s'homogénéise. La comparaison des vitesses d'homogénéisation à diverses températures sur différents alliages (Cu-Sn à 8 %, Sn ; Ag-Sb à 14 % Sb) ont conduit l'auteur à établir la loi reliant le temps θ à la température absolue T (Loi d'influence de la température)

$$\frac{1}{\theta} = K a^r$$

où K et a sont des constantes variant avec les métaux et les constituants en présence. La vitesse de diffusion $\frac{1}{\theta}$ varie donc en progression géométrique quand la température absolue T varie en progression arithmétique.

d) EXPÉRIENCES QUANTITATIVES. *L'influence du temps.* — Dans ce cas, le contact entre les deux métaux est réalisé mécaniquement (forcement au marteau dans un tube d'acier). Deux cas étudiés :

1° *Pénétration par propagation d'une réaction chimique donnant naissance à un seul composé défini intermédiaire* ($\text{Ag}^3\text{Sb}, \text{Cu}^2\text{Sb}$, etc.). On arrive à la relation suivante :

$$\theta = \frac{n}{2} x^2$$

où θ est le temps, n = une constante dépendant des métaux et des facteurs déjà cités, x = l'épaisseur de la couche du composé défini.

2° *Pénétration par transport à travers une solution solide* : l'étude consiste alors à suivre la propagation d'une zone de composition bien déterminée dans la solution, cette zone étant mise en évidence par une attaque micrographique lui donnant une coloration caractéristique. Après avoir étudié le couple Ag-Au (solution solide unique), l'auteur conclut que la propagation se fait proportionnellement à la racine carrée du temps. Quant au mécanisme de pénétration et à la répartition des concentrations, M. H. Weiss n'a pu les exprimer par une loi générale.

Cette thèse se termine par l'exposé de quelques expériences qualitatives sur les cristaux non métalliques dans le but de voir si le phénomène du transport de matière en milieu réticulaire est spécial ou non aux métaux.

Comme on peut le voir par cet exposé sommaire, l'étude de M. H. Weiss est la contribution théorique la plus importante qui ait paru jusqu'à ce jour au point de vue de la cémentation métallique. Les phénomènes y sont étudiés très scientifiquement, les lois sont précises, en un mot ce mémoire marque un immense progrès, laissant loin derrière lui les études précédentes souvent confuses et parfois exclusivement qualitatives.

Le 17 novembre 1924, devant la Faculté de Nancy, M. E.-D. Martin, ingénieur américain, soutenait une thèse ainsi intitulée : « *Contribution à l'étude du revêtement des métaux par des métaux ou alliages métalliques* » (1). Pour être complet dans notre exposé nous devons donner les grandes lignes de ce travail, qui, sans avoir l'importance de la thèse précédente, présente beaucoup d'intérêt, surtout au point de vue du recouvrement du fer par l'aluminium, question qui s'y trouve très développée.

Dans le premier chapitre, M. E.-D. Martin, après avoir donné un historique très détaillé, fait l'étude générale de la diffusion des métaux en rappelant notamment les théories de M. H. Weiss ; après avoir insisté sur l'interprétation du diagramme d'équilibre, l'auteur applique les considérations théoriques exposées, à l'étude particulière du système des alliages Fe-Al et de la diffusion de l'aluminium dans le fer, en prenant pour base le diagramme Al-Fe de Guertler.

(1) Revue de Métallurgie. Mémoires, mars 1925, p. 139 (résumé et remarques par M. J. Cournot).

Ce chapitre se termine par l'exposé des résultats d'un essai de diffusion réalisé par immersion d'un barreau d'acier extra-doux dans un bain d'aluminium à 850°, puis par la description sommaire de quelques applications industrielles de la diffusion des métaux. Tout le reste de cette thèse est consacré à la cémentation par l'aluminium ou « calorisation ». Après avoir passé en revue les différentes méthodes de « calorisation », l'auteur expose plusieurs procédés nouveaux qu'il a imaginé pour réaliser ce recouvrement :

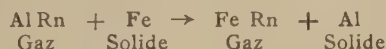
1° Diffusion à température convenable d'un dépôt électrolytique d'aluminium provenant d'un bain de sels fondus.

2° « Dip process » prolongé.

3° Peinture de la pièce avec un mélange d'aluminium et d'oxyde de fer, séchage et mise à feu par du magnésium.

4° Traitement du métal dans la vapeur d'aluminium.

5° Volatilisation d'un sel volatil d'aluminium et dépôt d'aluminium sur le fer, grâce à une réaction de la forme :



Rn étant un radical négatif. Si la température est assez élevée, la diffusion de l'aluminium se produit.

C'est cette dernière méthode que M. E. D. Martin juge la plus rationnelle. Il montre que l'on doit opérer en présence d'aluminium et de chlorhydrate d'ammoniaque; on forme ainsi du chlorure d'aluminium gazeux. Après avoir fait l'étude de l'influence des différents facteurs (temps, température, milieux gazeux, impuretés du fer) et des propriétés du fer ainsi calorisé (résistance à l'oxydation, à la corrosion, aux efforts mécaniques), l'auteur termine en laissant entrevoir la généralisation possible de son procédé par voie de réaction chimique sèche: il en donne un exemple, le recouvrement du cuivre par l'aluminium où le chlore sert encore de radical négatif.

Tous les travaux que nous venons de passer en revue ont surtout un intérêt théorique; parallèlement à ceux-ci, des études furent faites dans un but plus immédiatement industriel.

A la suite de laborieuses expériences, Arnold et Mac William, en 1899, établirent un classement des métaux susceptibles de diffuser dans le fer ne correspondant plus exactement avec les résultats de recherches plus modernes.

En 1913, Desh publie quelques données expérimentales sur le couple cuivre-zinc. MM. Guillet et

Bernard, en 1914 (1), firent des expériences qualitatives à propos des réserves en cémentation.

En 1917, Tchischewsky (2), en 1924, T. P. Campbell et Henry Fay (3), puis, en 1925, Fezzenko-Czopowsk (4) réalisèrent la cémentation du fer, du nickel et du cobalt par le bore. Nous reviendrons en détails sur ces travaux dans le chapitre VII de cette thèse quand nous exposerons les résultats de nos recherches personnelles à ce sujet.

M. A. Fry, en 1922, résuma dans un intéressant travail (5), toute une série d'expériences relatives à la diffusion du phosphore, du soufre, du silicium, du manganèse et du nickel, dans le fer électrolytique.

En 1925, M. F. C. Kelley (6) indique un procédé de cémentation par le chrome et signale l'intérêt de ce traitement au point de vue résistance à la corrosion, pour les aubes de turbines en particulier.

L'exposé de cette méthode est fait au chapitre I du présent travail; d'ailleurs la notice de M. F. C. Kelley ne donne aucune précision sur l'étude micrographique et son procédé est, comme nous le verrons, bien plus un essai de laboratoire qu'un traitement industriel.

Nous signalerons également la « shérardisation » ou galvanisation du fer par le zinc, procédé employé, mais dont on ne connaît pas exactement la nature du phénomène lui servant de base.

Dans son traité de cémentation de l'acier, Giolitti indique que l'on peut cémenter en vue d'applications pratiques, les alliages ferreux par le nickel, le manganèse, le bore, le tungstène et le chrome, mais cela est consigné seulement à titre indicatif, sans renseignements précis.

Quant à la « calorisation », cémentation du fer par l'aluminium, c'est une méthode aujourd'hui bien connue. Ayant fait autrefois l'objet de recherches qualitatives de la part de M. H. Le Chatelier, ce procédé fut introduit en France en 1920. Cette question présente un très gros intérêt industriel,

(1) Revue de Métallurgie. Mémoires 1914, p. 752.

(2) Iron and Steel Institute, 1917, I, p. 185.

(3) « The case hardening of Steel by boron and nitrogen », Industrial and Engineering Chemistry, vol. 16, n° 7, p. 719-723 (1924).

(4) Trav. ac. des mines à Cracovie. V. 1925.

(5) Diffusion de Begleitelemente des technischen Eisens in festes Eisen, Forschungsarbeiten zur Metallkunde (1922).

(6) « Chromizing » Forty third general meeting of the American Electro-Chemical Society. New-York, may 1922

d'ailleurs on en a maintes fois signalé l'importance, particulièrement MM. L. Guillet (1) et Job (2). Nous avons déjà vu que M. E. D. Martin y consacra une partie de sa thèse; en 1924, M. G. Meker (3) indiqua, au cours d'une conférence, une méthode nouvelle de calorisation consistant à chauffer les échantillons de fer à recouvrir dans une poudre constituée par la combinaison Al^3Fe . Enfin, en avril 1926, M. J. Cournot synthétisa tous ces travaux et, s'appuyant sur le diagramme $Al-Fe$ de Kournakoff, Urasow et Grigorjew, établit d'une façon extrêmement précise la théorie du procédé Meker et détermina les conditions d'emploi industriel des pièces ainsi « calorisées » (4).

C'est en 1924 que, sur les conseils de notre Maître, M. le Professeur Léon Guillet, membre de l'Institut, nous commençâmes nos recherches sur la cémentation des alliages ferreux par le chrome. Qu'il veuille trouver ici l'hommage de notre profonde et bien respectueuse reconnaissance pour avoir bien voulu guider nos travaux. Nous renouvelons également nos remerciements à M. J. Cournot, chef des travaux de métallurgie au Conservatoire National des Arts et Métiers, qui a facilité et aidé nos premières expériences.

B. — PLAN D'ENSEMBLE DES RECHERCHES.

L'historique que nous venons d'exposer succinctement montre clairement que la plupart des travaux ayant trait à la cémentation métallique ont eu jusqu'à ce jour le but suivant : établir les lois qualitatives et quantitatives de la diffusion inter-solide.

A part la « calorisation », qui est maintenant très au point, aucun procédé n'avait été envisagé pour un autre métal, tout au moins d'une façon précise.

Après une première série de recherches sur la « chromisation » des alliages ferreux (5), suivies bientôt par l'étude de la cémentation par le tungstène des mêmes alliages (6), nous eûmes l'idée

d'étendre le champ de nos expériences à quelques-uns des principaux métaux pouvant former des alliages avec le fer. Notre but est donc d'apporter une contribution aussi complète que possible au très scientifique problème de la cémentation métallique par une série d'expériences formant un tout homogène et susceptible de donner lieu à d'intéressantes conclusions.

Un tel travail doit comporter évidemment l'étude très détaillée des diagrammes d'équilibre. C'est le diagramme qui indique, en effet, les zones de solutions solides ou les combinaisons définies susceptibles de se produire. De ce fait, on est de suite renseigné sur la valeur de la couche cémentée; accrochage très satisfaisant dans le cas d'une solution solide se formant du côté du métal à recouvrir, dureté et fragilité dans le cas d'une combinaison. Malheureusement les diagrammes sont parfois incomplets, variant avec les auteurs, ils deviennent très hypothétiques, souvent même ils sont réduits à quelques lignes ou n'existent même pas. Néanmoins ce n'est pas, à notre avis, un obstacle insurmontable, au contraire: si l'expérience ne peut plus se prévoir quant à ses résultats, elle devient pleine d'enseignements et par une observation attentive on en tire des conclusions importantes. Nous pouvons en donner un exemple pris dans les travaux précédemment cités. La thèse de M. E. D. Martin signalait le diagramme fer-aluminium dû à Guertler; M. J. Cournot, dans ses dernières recherches sur la calorisation a mis en opposition ce diagramme et celui de Kournakow, Urasow et Grigorjew portant également sur les alliages fer-aluminium; de par ses nombreux essais de diffusion, l'auteur n'hésite pas à conclure en démontrant nettement l'exactitude beaucoup plus rigoureuse du second diagramme.

Partant de ces considérations, nous avons d'abord recherché avec soin les diagrammes déjà existants, puis nous avons procédé à une série d'expériences qualitatives dans le but d'orienter nos recherches.

Abandonnant la technique compliquée des chauffages dans le vide, presque exclusivement employée jusqu'à ce jour, nous avons cherché une méthode plus facilement réalisable. Ce qu'il faut éviter, c'est l'oxydation et du ciment et du métal à cimenter; pour cela nous avons opéré en atmosphère réductrice en employant un procédé fort simple que nous décrivons en détails dans les chapitres I et II du présent travail, procédé qui nous a permis en outre de nous servir d'un four sans dispositif spécial.

Cette méthode fut appliquée avec succès dans

(1) Revue de Métallurgie, 1921. Mémoires, p. 283, et 1922, p. 296.

(2) Communication au Congrès de Chauffage Industriel, 1923.

(3) Bulletin de l'Association des anciens Elèves de l'Ecole de Physique et Chimie industrielle de la Ville de Paris (novembre 1924).

(4) Revue de Métallurgie, 1926. Mémoire, p. 219.

(5) CR., t. 180, p. 2040, 1925. Revue de Métallurgie, 1926, p. 155.

(6) CR., t. 182, p. 465, 1926. Revue de Métallurgie, 1926, p. 233.

nos premières expériences, aussi avons-nous pensé qu'il était nécessaire de faire figurer ici ces premiers résultats, afin d'avoir un ensemble complet.

Nous avons étudié successivement la cémentation des alliages ferreux par :

- 1° Le chrome;
- 2° Le tungstène;
- 3° Le molybdène;
- 4° Le tantale;
- 5° Le vanadium;
- 6° Le cobalt;
- 7° Le bore;
- 8° L'uranium;
- 9° Le zirconium;
- 10° Le titane.

Considérant d'abord le point de vue purement théorique, nous avons cherché à étudier systématiquement l'influence des différents facteurs, puis nous nous sommes efforcés de déterminer les propriétés apportées par la diffusion. On trouvera au cours des divers chapitres la description détaillée des méthodes et des essais réalisés.

Enfin, rassemblant les résultats obtenus, nous en

avons tiré les conclusions générales qui en découlent.

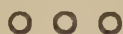
Avant d'entreprendre cet exposé, nous tenons à exprimer notre très respectueuse reconnaissance à nos maîtres, M. le professeur Job, qui a bien voulu accepter d'être notre président de thèse, et M. le professeur Léon Guillet, membre de l'Institut, qui nous a si souvent conseillé au cours de nos travaux.

Nous nous permettons également d'adresser nos sentiments de bien vive gratitude à M. le professeur H. Le Chatelier, membre de l'Institut, qui, avec M. le professeur L. Guillet, a accepté avec une grande bienveillance de présenter quelques-uns des résultats de ces recherches à l'Académie des Sciences.

Nos remerciements vont également aux différentes sociétés qui ont bien voulu nous fournir les différents types de ferro-alliages dont nous avons besoin pour nos cémentations : la Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, la Compagnie des Produits Chimiques et Electro-Métallurgiques d'Alais, Froges et Camargue, le Comptoir Electro-Métallurgique de France.

CHAPITRE PREMIER

Cémentation des alliages ferreux par le chrome⁽¹⁾



AVANT-PROPOS

Ainsi que nous venons de le voir, le problème des cémentations métalliques a déjà donné lieu à d'assez nombreux travaux. Les lois théoriques ont été établies, des procédés particuliers ont été mis au point (calorisation, sherardisation); mais, cependant, bien des métaux restaient encore à étudier. Nos premières recherches ont porté sur le chrome.

La « chromisation », cémentation des alliages ferreux par le chrome, semble avoir été très peu étudiée, et, sauf une publication américaine due à M. F. C. Kelley, donnant un aperçu de la question, nous ne connaissons aucun travail important concernant ce sujet.

Nous nous sommes donc efforcé d'étudier ce problème d'une façon systématique, en nous plaçant successivement à deux points de vue :

1° Etude théorique des principaux facteurs de cette cémentation, autrement dit, étude micrographique du mode de diffusion du chrome dans le fer.

2° Etude pratique des propriétés que présentent les alliages ferreux après « chromisation ».

Mode opératoire. — La méthode indiquée dans le travail de M. F. C. Kelley, consiste à chauffer le métal à cémenter, au sein d'un mélange de poudre d'alumine et de chrome, les proportions étant de 45 % d'alumine pour 55 % de chrome, en poids. Le tout est enfermé dans un tube de fer, chauffé à 1.300° dans un courant d'hydrogène, le four employé étant constitué par un tube d'alundum chauffé électriquement au moyen d'une résistance de molyb-

dène. Si l'on veut opérer dans ces conditions, il faut de plus avoir soin de purifier l'hydrogène destiné à créer l'atmosphère du four et pour cela, M. F. C. Kelley indique comme nécessaire, le passage successif de ce gaz dans un tube à acide sulfurique; puis sur des copeaux de cuivre à 600°, dans un nouveau tube à acide sulfurique, sur de la potasse et, enfin, sur de l'anhydride phosphorique.

La méthode que nous avons employée diffère de la précédente. Nous avons d'abord pris comme ciment du ferro-chrome finement pulvérisé (tamis 60) que nous avons employé tel sans addition d'alumine. L'échantillon d'acier à cémenter était placé dans un premier tube de fer au sein de la poudre de ferro-chrome; ce premier tube soigneusement fermé et luté au moyen d'un mélange de terre réfractaire et de poudre de carborundum était placé dans un second tube de fer renfermant de la limaille de fonte et fermé et luté comme le tube intérieur. De cette façon, nous avons pu éviter le passage d'un courant d'hydrogène et employer un four soufflé à sole d'un type industriel (four Méker à deux soles superposées). En prenant la précaution de marcher en atmosphère aussi réductrice que possible, nous avons complètement évité l'oxydation du ciment et de l'échantillon.

Il faut noter qu'il est avantageux de cémenter par le carbone, les tubes devant servir à la cémentation par le chrome. On évite ainsi de voir absorber une partie du chrome par la paroi de ces tubes.

A titre comparatif, nous avons également réalisé, dans les conditions indiquées ci-dessus, des cémentations à l'aide de poudre de chrome électrolytique avec ou sans alumine.

(1) C. R., t. 180, p. 2040, 1925. Revue de Métallurgie, 1926, n° 3, p. 155.

I. — ÉTUDE THÉORIQUE DES PRINCIPAUX FACTEURS.

Les facteurs étudiés sont les suivants :

- A. Influence de la température.
- B. Influence du temps.
- C. Influence de la composition de l'alliage fer-reux.
- D. Influence de la composition du ciment.

Diagramme Fer-Chrome. — Ce diagramme est des plus hypothétique car les auteurs ne sont pas d'accord sur sa constitution.

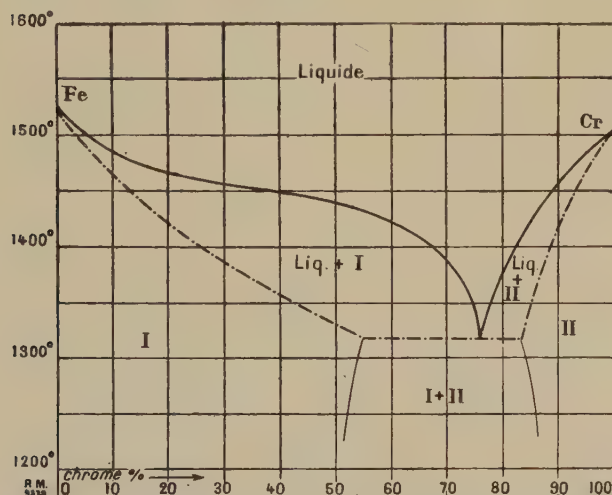


Fig. 1. — Diagramme fer-chrome, d'après M. C. R. Austin (Iron and Steel Institute, sept. 1923).

MM. Treitschke et Tammann (1907) le signalent comme formé d'une solution solide unique. M. Monnartz (1911) le représente avec un maximum aplati du liquidus pour 66 % de chrome (1.635°) et un minimum aplati de la même courbe pour 15 % de chrome (1.480°). M. Murakami (1918) admet l'existence de la solution solide unique. M. C. R. Austin (1923) publie à son tour, un diagramme Fe-Cr présentant un eutectique pour 76 % de chrome. Ce diagramme est représenté figure 1, ainsi que le diagramme Cr-C (fig. 2) publié par le même auteur, ce deuxième diagramme pouvant être considéré comme certain.

Dans des travaux tout récents, M. Fischbeck (1924), établit le diagramme ternaire Fe-Cr-C. En ce qui concerne le diagramme Fer-Chrome, il

résume les travaux rappelés ci-dessus et considère un diagramme nouveau surtout inspiré des études de MM. Treitschke et Tammann et de M. Janecke (1917). Ce diagramme présente un minimum du liquidus pour 15 % de chrome signalé par M. Monnartz et un maximum de la même ligne pour 30 % de chrome. Ce maximum correspondrait à la combinaison Fe^2Cr .

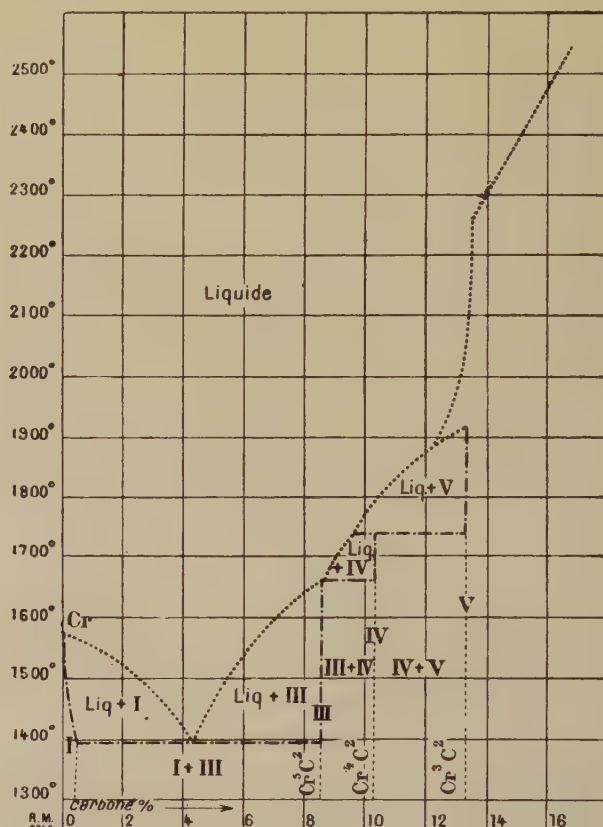


Fig. 2. — Diagramme chrome-carbone, d'après M. C. R. Austin (Iron and Steel Institute, sept. 1923).

A. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Nous avons opéré successivement une série de cémentations d'une durée constante de 2 h. 30, 5 heures et 10 heures, aux températures suivantes : 900°, 1.000°, 1.100°, 1.200°. Cette dernière température n'a pu être dépassée, car, au-dessus, la poudre de cémentation s'agglomère et adhère à la surface de l'échantillon.

Comme ciment, nous avons employé de la poudre

de ferro-chrome suraffiné à 0, 30 % de carbone (teneur maximum) provenant de la Société d'Electro-Chimie et d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine.

Voici l'analyse de ce ferro-chrome :

Cr=60 % C=0,29 % Si=1,50 %

L'acier soumis à la « chromisation » était un acier ordinaire de cémentation (C=0,15 %) se présentant sous la forme de petits cylindres soigneusement polis. Une fois cémentés, ces cylindres étaient enchassés dans un alliage fusible afin d'avoir, après un meulage de 2 mm., une surface parfaitement plane se prêtant bien à l'examen micrographique des bords. Les échantillons ont été attaqués au moyen d'une solution alcoolique d'acide picrique (4 %).

Les résultats de l'examen micrographique donnés par la planche I (fig. 3 à fig. 14), permettent de distinguer dans la cémentation deux zones très distinctes :

1° *Jusqu'à la température de 1.000° :*

Quel que soit le temps de chauffage (2 h. 30, 5 heures ou 10 heures), l'influence de la température se manifeste de la façon suivante :

La cémentation se traduit par une bordure externe d'eutectique, vraisemblablement constitué par l'eutectique triple Fe-Cr-C, limitant une zone de solution solide (fig. 3 à fig. 8). Cette zone de solution solide présente un aspect polyédrique et correspond à une complète décarburation, la perlite ayant complètement disparu.

L'eutectique présente un aspect ramifié et pénètre aux joints des polyèdres (fig. 6 à 8). Bien que difficile à mesurer, on constate nettement que l'importance de cette zone d'eutectique croît avec la température. Quant à la solution solide, elle présente des épaisseurs croissant avec la température et dont les valeurs sont données par le tableau I.

2° *Au-dessus de la température de 1.000° :*

Dans ce cas, on note la formation d'une couche extérieure à la zone d'eutectique (fig. 9 à 14). Cette zone est brillante, dure, inattaquable par l'acide picrique. Elle apparaît donc comme une bande brillante d'épaisseur assez irrégulière. Pour des temps

de chauffage importants (10 heures), cette couche externe comporte un liseré étroit, plus attaquable, venant immédiatement après la bordure d'eutectique (fig. 14). Cette couche brillante externe, très probablement constituée par un carbure, co-existe avec la zone d'eutectique, qui est alors moins ramifiée que précédemment et celle de la solution solide. Au point de vue influence de la température, il faut cependant noter les points suivants :

a) La zone de solution solide décroît avec la température au profit de la couche brillante externe qui croît (tableau I) ;

b) La zone d'eutectique croît avec la température ;

c) Pour des chauffages de 5 heures et de 10 heures à 1.200°, la solution solide a complètement disparu (fig. 13 à 14).

3° *Conclusion :*

Si l'on résume les observations précédentes, on peut conclure que si la température croît :

a) *La zone de solution solide passe par un maximum d'épaisseur ;*

b) *La couche brillante externe croît.*

Tableau I. — Influence de la température et du temps de chauffage

Températures de chauffage	Temps de chauffage						
	2 h. 30		5 heures		10 heures		
	I	II	I	II	I	II	
900°	0,030	—	0,060	—	0,120	—	I : Epaisseurs en millimè- tres de la zone de so- lution so- lide.
1000°	0,075	—	0,150	—	0,190	—	
1100°	0,160	0,015	0,210	0,032	0,075	0,060	II : Epaisseurs en millimè- tres de la couche bril- lante ex- terne.
1200°	0,055	0,040	—	0,072	—	0,155	

Ces résultats sont résumés dans le tableau I et dans les courbes de la figure 15.

Il faut noter que les résultats consignés dans le tableau I représentent la moyenne de plusieurs mesures.

L'INFLUENCE DU TEMPS

Fig. 3 à 5. — Echantillons chauffés à 900°.

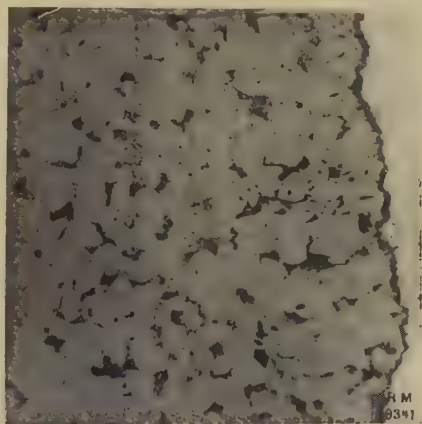


Fig. 3.

Fig. 3.
pendant
2 heures 30.
× 200.

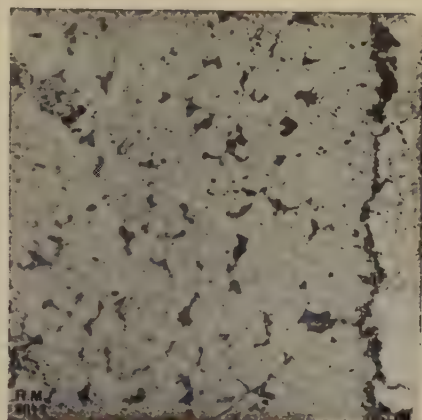


Fig. 4.

Fig. 4.
Pendant
3 heures.
× 200.

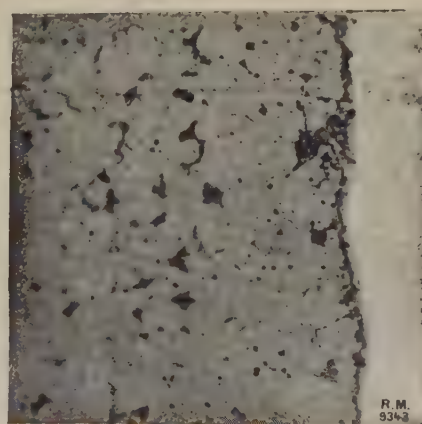


Fig. 5.

Fig. 5
Pendant
10 heures.
× 200.

Fig. 6 à 8. — Echantillons chauffés à 1.000°.

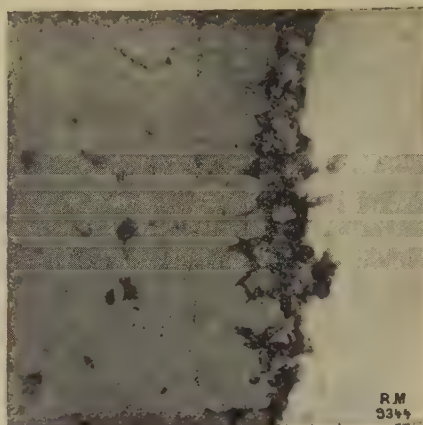


Fig. 6.

Fig. 6.
Pendant
2 heures 30.
× 200.

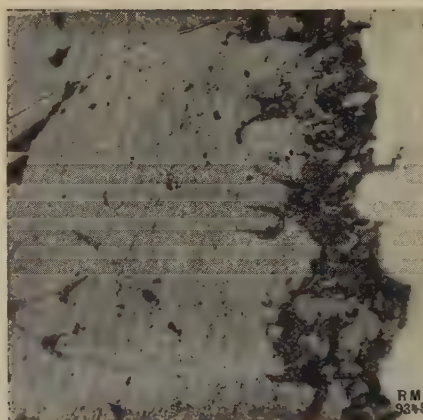


Fig. 7.

Fig. 7.
Pendant
5 heures.
× 200.

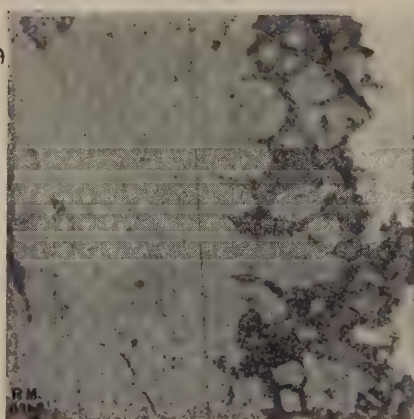


Fig. 8.

Fig. 8.
Pendant
10 heures.
× 200.

Pour tous les échantillons attaque à

ET DE LA TEMPERATURE

Fig. 9 à 11.
Echantillons chauffés à 1.100°.

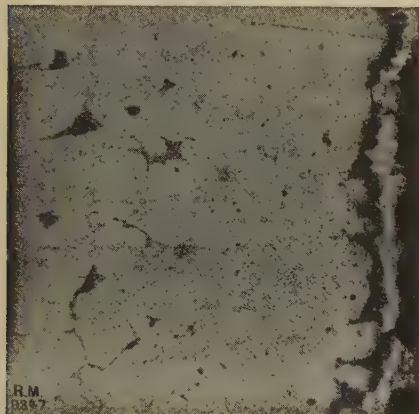


Fig. 9.

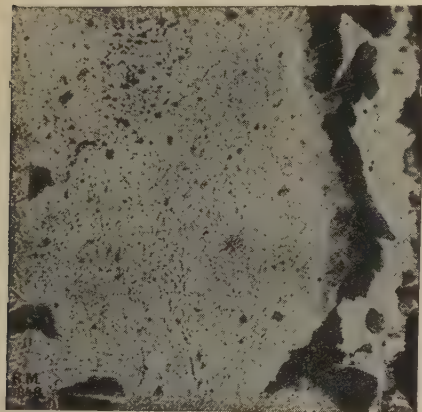


Fig. 10.

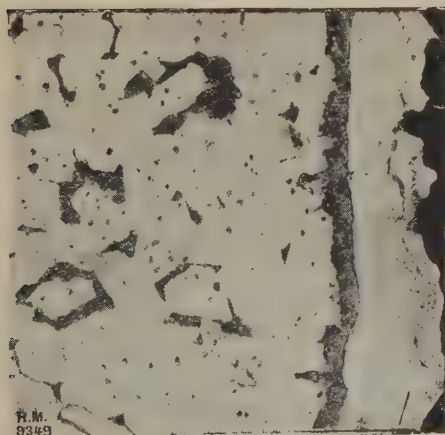


Fig. 11.

l'acide picrique en solution alcoolique.

Fig. 12 à 14.
Echantillons chauffés à 1.200°.

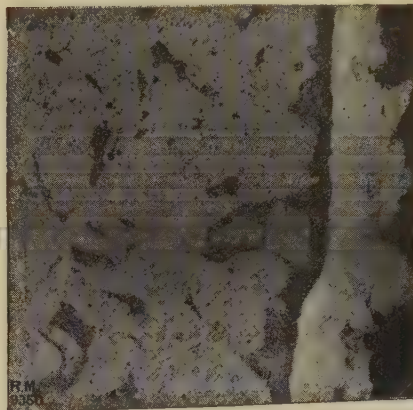


Fig. 12.



Fig. 13.



Fig. 14.

Fig. 9.
Pendant
2 heures 30.
× 200.

Fig. 10.
Pendant
5 heures.
× 200.

Fig. 11.
Pendant
10 heures.
× 200.

Fig. 12.
Pendant
2 heures 30.
× 200.

Fig. 13.
Pendant
5 heures.
× 200.

Fig. 14.
pendant
10 heures.
× 200.

B. — INFLUENCE DU TEMPS.

Les expériences précédentes permettent d'établir l'influence du temps si nous considérons une série de cémentations faites à température constante : 900°, 1.000°, 1.100°, 1.200° pendant des temps variables : 2 h. 30, 5 heures, 10 heures (fig. 3 à 14).

Nous distinguerons encore deux zones distinctes :

1° *Jusqu'à la température de 1.000° :*

La bordure d'eutectique croît avec le temps ainsi que la zone de solution solide (fig. 3 à 8) pour une température donnée.

2° *Au-dessus de la température de 1.000° :*

On note l'apparition de la couche brillante externe croissant proportionnellement au temps. Cette couche brillante co-existe avec la zone de solution solide dont elle est séparée par une zone d'eutectique. Il faut néanmoins noter que pour 1.100°, un chauffage de 10 heures amène une brusque décroissance de l'épaisseur de cette zone de solution solide (fig. 11). A 1.200°, la solution solide disparaît dès que la durée de chauffage dépasse 2 h. 30 (fig. 12, 13, 14).

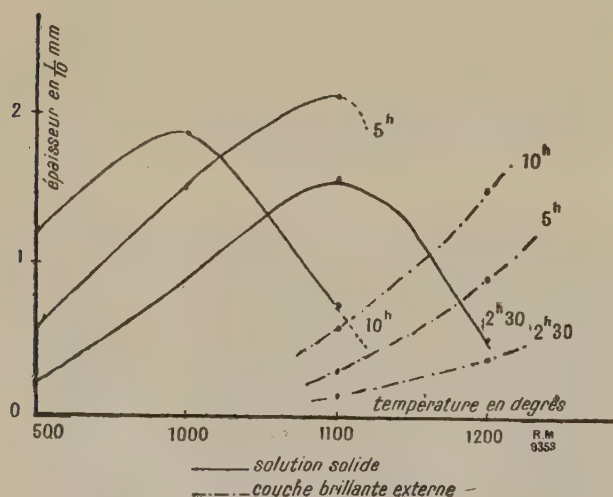


Fig. 15. — Influence de la température.

3° *Conclusion.* — Si l'on résume les observations précédentes, on peut conclure que si la durée de chauffage croît.

a) *La zone de solution solide croît et tend vers un*

maximum. Ce maximum est atteint à 1.100° pour un chauffage d'une durée de 5 heures. A 1.200° cette zone disparaît complètement.

b) *La couche brillante externe croît linéairement.*

Ces résultats sont résumés dans le tableau I et dans les courbes de la figure 16.

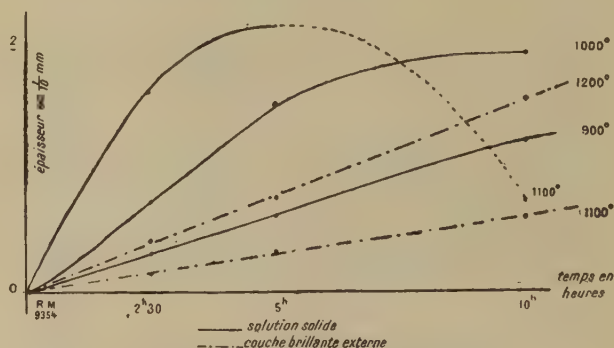


Fig. 16. — Influence du temps.

4° *Vitesse de formation de la solution solide.* —

Dans ses recherches sur la cémentation métallique, M. H. Weiss a établi la loi « d'influence de la température » (1) exprimée par la formule

$$V = \frac{1}{\theta} = K a \tau \quad (1)$$

où V égale l'inverse du temps $\frac{1}{\theta}$

T est la température absolue

K et a des constantes à déterminer par l'expérience.

Nous pouvons appliquer cette loi à la formation de la solution solide.

a) *Valeur de la constante a :*

Considérons les expériences à 900° et 1.000° (tableau I) ; on voit que l'épaisseur de la zone de solution solide est sensiblement la même pour 5 heures à 1.000° et pour 10 heures à 900°.

On a donc :

$$\frac{a \tau}{a' \tau'} = \frac{\theta'}{\theta}$$

ou

$$\frac{a^{900+273}}{a^{1000+273}} = \frac{5}{10}$$

(1) M. H. Weiss. Thèse, Paris 1923, page 85.

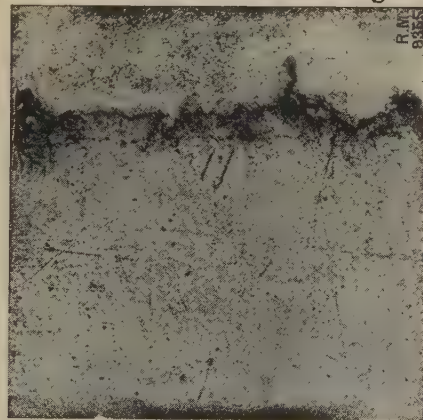


Fig. 17. — Echantillon chauffé à 900° pendant 10 heures. $\times 80$.

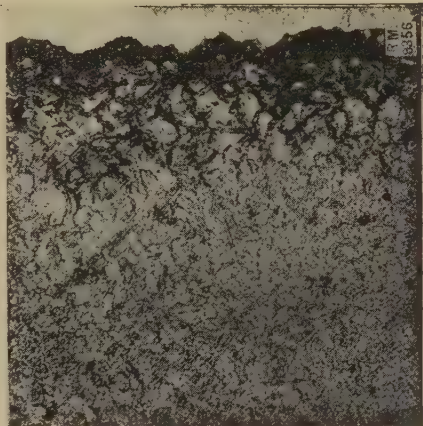


Fig. 18. — Echantillon chauffé à 1.000° pendant 10 heures. $\times 80$.

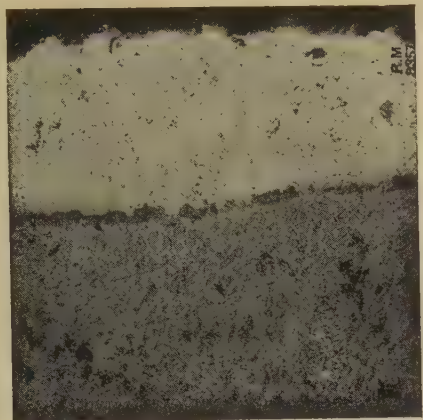


Fig. 19. — Echantillon chauffé à 1.200° pendant 10 heures. $\times 80$.

« CHROMISATION » DE L'ACIER DEMI-DUR

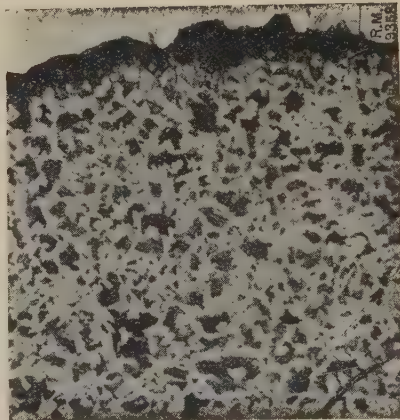


Fig. 20. — Echantillon chauffé à 900° pendant 10 heures. $\times 80$.



Fig. 21. — Echantillon chauffé à 1.000° pendant 10 heures. $\times 80$.

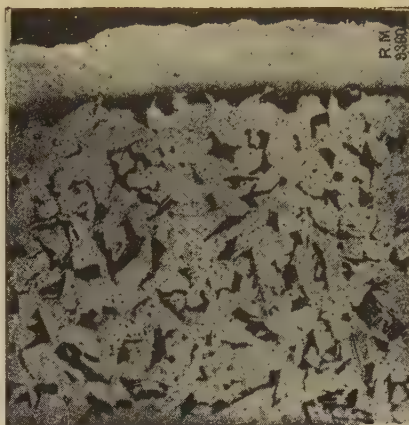


Fig. 22. — Echantillon chauffé à 1.200° pendant 10 heures. $\times 80$.

Pour tous ces échantillons (fig. 17 à 22) attaque à l'acide picrique en solution alcoolique.

D'où

$$a^{100} = 2$$

Il vient donc :

$$\log. a = \frac{1}{100} 0,30103 = 0,0030103$$

D'où

$$a = 1,00695$$

N.-B. — On trouverait la même valeur pour la constante a si on considérait les expériences à 900° pendant 5 heures et à 1.000° pendant 2 heures et demie.

b) *Valeur de la constante K :*

Appliquons la formule (1) : expression générale dans le cas particulier de l'expérience à 1.000° pendant 5 heures.

On a :

$$\frac{1}{\theta} = K a^T$$

ou en remplaçant θ et T par leurs valeurs particulières et a par 1,00695, nombre déterminé au paragraphe précédent, il vient :

$$\frac{1}{5} = K \cdot 1,00695^{1000 + 273}$$

$$\log. 1,00695^{1000 + 273} = 1273 \log. 1,00695 = 3.83173$$

ou :

$$1,00695^{1273} = 6787,83$$

D'où

$$K = \frac{1}{5.6787,83}$$

ce qui donne

$$K = 2,9 \cdot 10^{-5}$$

N.-B. — On trouverait la même valeur pour la constante K si on considérait l'expérience à 900° pendant 10 heures.

c) *Valeur de l'expression générale :*

Donc l'expression générale exprimant la vitesse de formation de la solution solide en fonction de la température absolue est donnée par la formule :

$$\frac{1}{\theta} = 2,9 \cdot 10^{-5} 1,00695^T$$

C. — INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'ALLIAGE FERREUX A CÉMENTER.

Nous avons opéré une série de cémentation d'une durée de 10 heures sur des échantillons constitués par des alliages différents, à savoir :

a) Fer électrolytique ($C=0$) : recuit.

b) Acier ordinaire demi-dur ($C=0,40$) : laminé recuit.

c) Acier ordinaire eutectoïde ($C=0,85$) : laminé recuit.

d) Acier à 13 % de chrome ($C=0,15$) laminé recuit et traité pour coutellerie, provenant des Etablissements J. Holtzer.

e) Fonte grise (voir l'analyse au paragraphe 5).

Le ciment employé avait la même composition que dans les expériences précédentes.

1° *Fer électrolytique* ($C=0$) :

Les résultats de l'examen micrographique sont représentés sur les figures 17 à 19.

Nous retrouvons ici les deux zones signalées dans les paragraphes précédents.

a) *Jusqu'à 1.000°* , l'échantillon ayant subi la « chromisation » présente une bordure d'eutectique à structure très ramifiée, dont l'importance croît avec la température. Pour la température de 1.000° , l'eutectique entoure complètement les polyèdres de ferrite les plus près du bord (fig. 17 et 18).

b) *A 1.200°* , on constate la formation de la couche externe brillante déjà trouvée pour l'acier de cémentation, mais ici, cette couche présente une épaisseur et une régularité beaucoup plus grandes (fig. 19). Par contre, la zone d'eutectique n'est plus ramifiée, mais on retrouve la présence de l'eutectique au centre même de l'échantillon.

En résumé, le mécanisme de cémentation est le même que pour l'acier ordinaire de cémentation, mais l'absence de carbone dans l'échantillon favorise la formation de la couche brillante externe

2° *Acier demi-dur* ($C=0,40$) :

Les résultats de l'examen micrographique sont représentés sur les figures 20 à 22.

« CHROMISATION » DE L'ACIER EUTECTOIDE

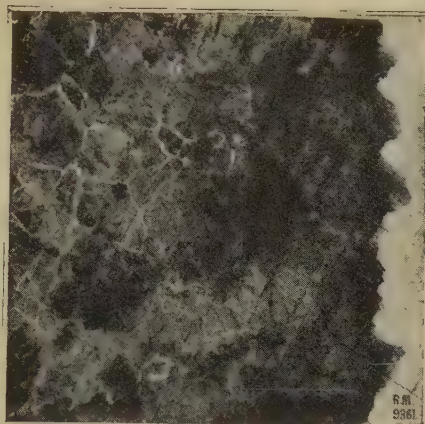


Fig. 23.

A gauche.

Fig. 23. — Echantillon chauffé à 900° pendant 10 heures. $\times 80$.

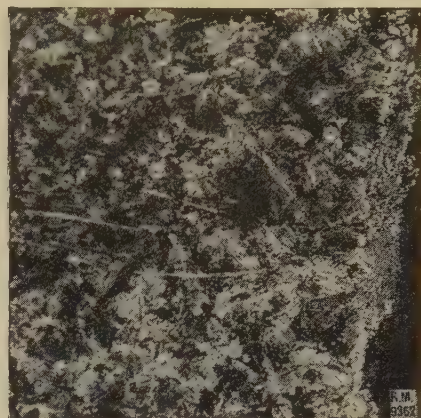


Fig. 24.

A droite.

Fig. 24. — Echantillon chauffé à 1000° pendant 10 heures. $\times 80$.



Fig. 25.

Fig. 25. — Echantillon chauffé à 1.100° pendant 10 heures. $\times 80$.



Fig. 26.

Fig. 26. — Echantillon chauffé à 1.200° pendant 10 heures. $\times 80$.

Pour tous ces échantillons, attaque à l'acide picrique en solution alcoolique.

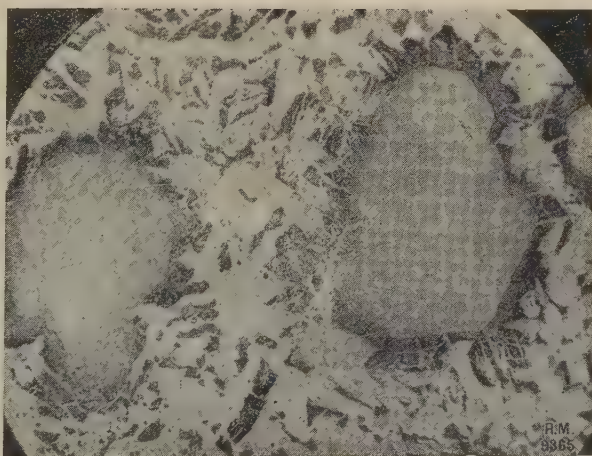


Fig. 27.

Fig. 27. — Echantillon chauffé à 1.200° pendant 10 heures (centre). $\times 80$.

Dans le cas de la « chromisation » de l'acier demi-dur, on observe un fait nouveau : la couche externe brillante que nous avons vu apparaître dès la température de 1.100° pour le fer électrolytique et l'acier doux, se forme dès la température de 1.000° pour l'acier demi-dur et, comme nous le verrons plus loin, pour l'acier dur et la fonte grise. Par contre, nous remarquerons au paragraphe suivant que si l'élévation de la teneur en carbone de l'alliage à cémenter a abaissé la température de formation de la couche brillante externe, la teneur en carbone du ciment, c'est-à-dire du ferro-chrome pulvérisé semble ne pas avoir d'influence. C'est ainsi que nous avons cémenté un acier doux de cémentation ($C=0,15$) à 1.000° pendant 10 heures avec différents types de ferro-chromes de plus en plus carburés ($C=0$ à $1,5$) sans jamais obtenir de couche brillante externe.

Donc, dans le cas de l'acier demi-dur deux zones de cémentation.

a) *Au-dessous de 1.000°* , l'échantillon présente l'aspect ordinaire, c'est-à-dire une bordure d'eutectique puis une zone de solution solide, mais ici cette dernière zone est extrêmement étroite (fig. 20).

b) *A partir de 1.000°* , il y a formation de la couche brillante externe dont l'épaisseur est moindre que celle trouvée dans le cas du fer électrolytique et de l'acier doux.

Indépendamment de cette couche externe, l'échantillon présente une zone eutectique et pour les températures de 1.000° et 1.200° , une zone très étroite de solution solide (fig. 21 et 22).

En comparant les figures 20, 21 et 22, on constate que la perlite disparaît peu à peu au fur et à mesure que la température de cémentation est élevée.

En résumé, le mécanisme de cémentation est légèrement modifié : la zone de solution solide disparaît presque complètement et la couche brillante externe se forme à des températures plus basses, mais présente des épaisseurs moindres.

3° *Acier eutectoïde ($C=0,85$) :*

Les résultats de l'examen micrographique sont représentés sur les figures 23 à 27.

Dans le cas de l'acier eutectoïde, nous retrouvons les deux zones de cémentation signalées pour l'acier demi-dur.

a) *Au-dessous de 1.000°* , l'échantillon présente une bordure d'eutectique qui se distingue difficilement, cela à cause de la structure même de l'acier. Il n'y a plus de zone de solution solide (fig. 23).

b) *A partir de 1.000°* , il y a formation de la couche brillante externe dont l'épaisseur est moindre que celle trouvée dans le cas des alliages précédents.

La zone eutectique subsiste, mais il n'y a plus, à proprement parler, de zone de solution solide (fig. 25 et 26). Néanmoins, la disparition progressive de la perlite au fur et à mesure de la croissance de la température est ici beaucoup plus accentuée que dans le cas de l'acier demi-dur. L'examen comparé des figures 24, 25 et 26, permet de s'en rendre compte. De plus, on peut dire que cette disparition partielle de la perlite a lieu jusqu'au centre de l'échantillon, c'est ce que montre la figure 27. On constate en outre, qu'une cémentation à 1.200° pendant 10 heures, donne au centre de l'échantillon d'acier primitivement eutectoïde, une structure correspondant à une faible teneur en perlite et présentant des places brillantes inattaquées, bordées d'eutectique rappelant la couche externe (fig. 27). Pour une cémentation à 1.100° pendant 10 heures l'aspect du centre de l'échantillon est celui présenté par la figure 25 dans la partie la plus éloignée du bord.

En résumé, le mécanisme de la cémentation est celui constaté pour l'acier demi-dur, mais les caractéristiques en sont plus nettement accentuées.

4° *Acier à 13 % de chrome ($C=0,15$) :*

Les résultats de l'examen micrographique sont représentés sur les figures 28 à 30.

a) *Acier laminé recuit :*

La figure 28 donne la structure à l'état laminé recuit de cet acier provenant des Etablissements Jacob Holtzer.

Cette structure perlitique à carbure se modifie différemment suivant la température de cémentation qu'on fait subir à l'acier.



Fig. 28. — Echantillon état naturel.
×200.

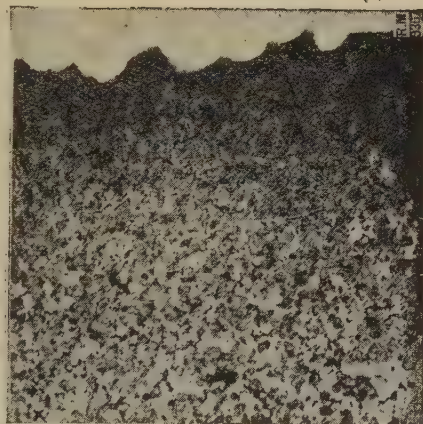


Fig. 29. — Echantillon chauffé à 1.000°
pendant 10 heures. ×80.

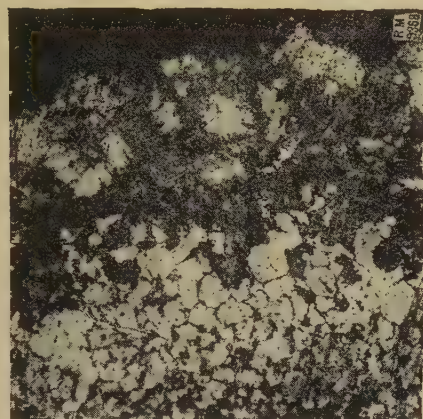


Fig. 30. — Echantillon chauffé à 1.200°
pendant 10 heures. ×80.

Fig. 28 à 30. — Attaque : solution aqueuse d'acide sulfurique.

« CHROMISATION » DE LA FONTE GRISE

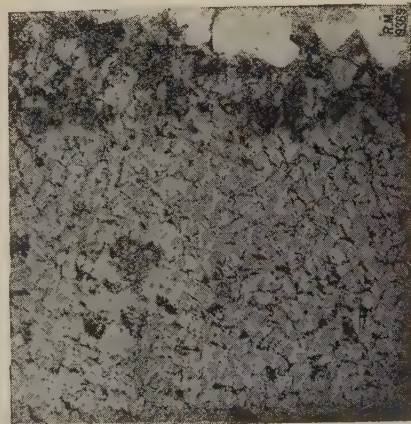


Fig. 31. — Echantillon chauffé à 900°
pendant 10 heures. ×80.



Fig. 32. — Echantillon chauffé à 1.000°
pendant 10 heures. ×80.

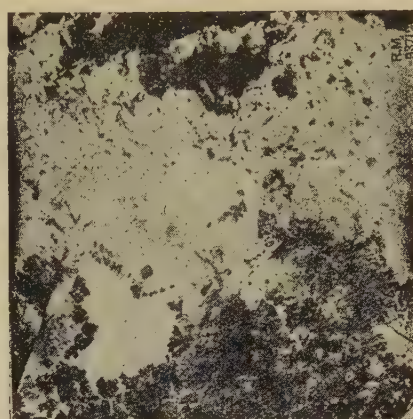


Fig. 33. — Echantillon chauffé à 1.100°
pendant 10 heures. ×80.

Fig. 31 à 33. — Attaque à l'acide picrique en solution alcoolique.

a) A 1.000°, l'échantillon présente une bordure d'eutectique parsemée de carbures (fig. 29).

b) A 1.200°, la cémentation crée en bordure de l'échantillon, trois zones distinctes (fig. 30).

1° Une zone externe où l'on retrouve le constituant brillant signalé précédemment, mais dans ce cas, il est parsemé de chapelets de carbures.

2° Une zone d'eutectique.

3° Une zone polyédrique où l'on trouve de l'eutectique dans les joints des polyèdres et des carbures.

b) *Acier « traité pour coutellerie »*.

L'acier à 13 % de chrome (0,15 % de carbone) « traité pour coutellerie » par les soins des Etablissements J. Holtzer, présente, à l'état naturel, une structure sorbitique avec présence de carbures.

Par cémentation, on fait disparaître la sorbite de la structure primitive pour obtenir une couche cémentée qui, suivant la température, rappelle celles obtenues sur le même acier laminé recuit (voir planche V, fig. 28 à 30).

Les zones de cémentation sont cependant mal définies ; néanmoins on obtient :

a) A 1.000°, une bordure étroite d'eutectique et des carbures (fig. 48).

b) A 1.200°, une zone brillante externe, une zone d'eutectique et une zone à polyèdres. Dans ces trois zones, on note la présence de carbures.

En résumé, le mécanisme de cémentation est différent de celui noté pour les alliages précédents. A haute température, on ne crée plus une couche blanche externe formant une zone régulière comme celle signalée pour les alliages fer-carbone.

5° *Fonte grise :*

Voici l'analyse de la fonte grise employée :

$C_r = 3,11$ $Si = 1,8$ $Mn = 0,45$ $P = 0,60$ $S = 0,07$

Les résultats de l'examen micrographique sont représentés sur les figures 31 à 33.

Le mécanisme de cémentation dans le cas de la fonte grise, rappelle celui signalé pour l'acier ordinaire eutectoïde.

1° *Au-dessous de 1.000° :* Bordure d'eutectique étroite (fig. 31).

2° *A partir de 1.000° :* Formation de la couche brillante externe dont l'épaisseur est beaucoup plus importante que celle signalée dans le cas des aciers ordinaires (demi-dur et eutectoïde) dès la température de 1.000° à 1.100°, la couche brillante externe est très importante, mais irrégulière. Elle borde une zone d'eutectique (fig. 32 et 33).

M. J. Cournot a bien voulu nous communiquer le résultat suivant provenant d'une étude personnelle non encore publiée :

Etant parti d'une fonte dont la composition était la suivante :

$C_r = 2,94$ $Si = 0,88$ $Mn = 0,70$ $P = 0,28$ $S = 0,074$

il a ajouté, lors de la refusion, du ferro-chrome à 80 % de chrome et a coulé en lingotière métallique.

Tout le ferro-chrome n'ayant pas été dissous, il a procédé à un examen micrographique sur une coupe opérée par un morceau de ferro-chrome qui surnageait le bain métallique.

L'aspect micrographique trouvé est donné figure 34. On note sur le bord l'existence d'un constituant blanc brillant avec une structure hypereutectoïde très fine, puis, en se rapprochant du centre on trouve des zones grises assez larges, enfin, la structure hypoeutectique. Le cœur de l'échantillon présente un aspect hypoeutectique très fin.

6° *Conclusions :*

Si nous résumons les observations précédentes nous pouvons conclure sur l'influence de la composition de l'alliage sur le mécanisme de la cémentation.

1° *Alliages Fer-Carbone :*

Relativement aux alliages fer-carbone (fer électrolytique, acier doux, acier demi-dur, acier dur) nous pouvons conclure que lorsque la teneur en carbone croît :

a) *La zone de solution solide décroît très rapidement ;* elle est pratiquement nulle pour une teneur en carbone de 0,40.

b) *La température de formation de la couche*

brillante externe est abaissée ; elle se forme dès 1.000° pour l'acier demi-dur.

c) La couche brillante externe décroît.

Ces résultats sont résumés dans le tableau II et dans les courbes de la figure 35.

Tableau II. — Influence de la teneur en carbone de l'alliage à cémenter

Temps de chauffage	Température de chauffage	Épaisseurs en millimètres de la couche brillante externe		
		Fer électrolytique	Acier demi-dur	Acier eutectoïde
10 heures.	900°	(Bordure d'eutectique)	(Bordure d'eutectique)	—
10 heures.	1000°	(Bordure d'eutectique)	0,050	0,015
10 heures.	1100°	—	—	0,045
10 heures.	1200°	0,275	0,100	0,075

2° Alliages complexes :

a) Dans le cas de l'acier à 13 % Cr, il semble que même à 1.200°, on obtient plus de couche externe brillante présentant l'aspect de celle signalée pour les alliages fer-carbone.

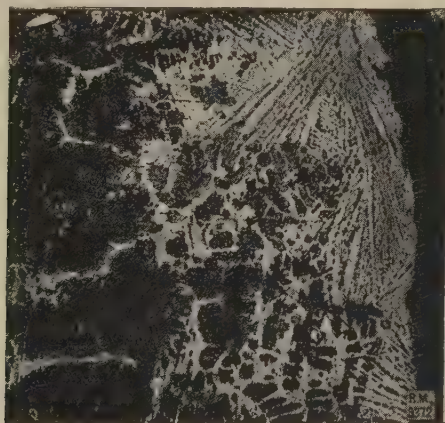


Fig. 34. — Essai d'addition de ferro-chrome dans la fonte. (Travaux de M. J. Cournot.)
Attaque à l'acide pierique en solution alcoolique. $\times 80$.

b) Dans le cas de la fonte on peut dire que la formation de la couche blanche externe est favorisée : son épaisseur est supérieure à celle trouvée pour l'acier dur et l'acier demi-dur. Elle apparaît dès la température de 1.000°.

D. — INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU CÉMENT.

a) *Ferro-Chrome.* — Nous avons opéré une série de cémentations d'une durée de 10 heures aux températures suivantes : 900°, 1.000°, 1.200°.

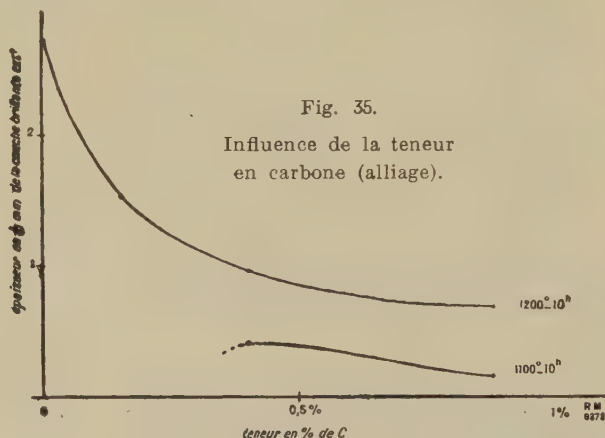


Fig. 35.
Influence de la teneur en carbone (alliage).

L'acier soumis à la « chromisation » était un acier ordinaire de cémentation (C=0,15 %).

Le ciment était constitué par quatre types de ferro-chromes affinés à teneur en carbone variable. Nous remercions tout particulièrement la Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, qui nous a fourni ces ferro-chromes très finement pulvérisés ; la pulvérisation du ferro-chrome en morceaux est en effet extrêmement difficile. Nous lui sommes également très reconnaissant d'avoir bien voulu joindre les analyses de ces ferro-chrome données par le tableau III.

Tableau III. — Analyse des ferro-chromes employés comme ciment

Éléments dosés	Type n° 1	Type n° 2	Type n° 3	Type n° 2
	Alumino-thermique	0,50 % C max	1,00 % C max	1,50 % C max
Cr	53,15	59,47	62,56	66,46
Si	0,94	0,141	0,141	0,185
Al	3,15	0,106	0,063	0,091
Fe	31,80	39,40	36,00	31,65
Mn	,295	0,157	0,125	0,22
P	traces	traces	0,023	0,016
S	traces	0,03	traces	0,038
C	0,11	0,50	0,65	0,95
BaO	traces	traces	traces	0,065
CaO	0,50	0,175	0,35	0,35
MgO	traces	néant	0,14	traces
N	0,09	0,03	0,04	0,07

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU FERRO-CHROME EMPLOYE COMME CEMENT

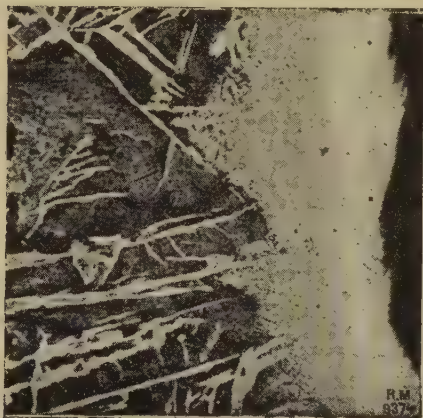


Fig. 36.

A gauche : fig. 36.

Ferro-chrome type n° 1
chauffé à 1.200° pendant
10 heures. $\times 200$.



Fig. 37.

A droite : fig. 37.

Ferro-chrome type n° 2
chauffé à 1.200° pendant
10 heures. $\times 200$.



Fig. 38.

A gauche : fig. 38.

Ferro-chrome type n° 3
chauffé à 1.200° pendant
10 heures. $\times 200$.

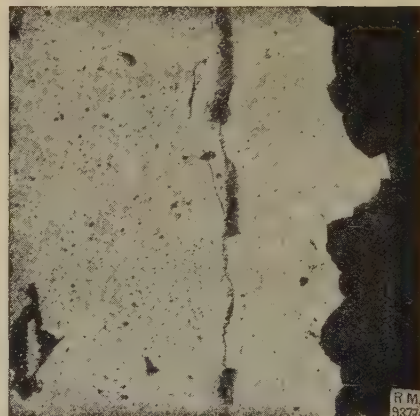


Fig. 39.

A droite : fig. 39.

Ferro-chrome type n° 4
chauffé à 1.200° pendant
10 heures. $\times 200$.

Les résultats de l'examen micrographique sont représentés sur les figures 36 à 39 ; quelle que soit la teneur en carbone, impureté principale du ferro-chrome employé, on peut distinguer les deux zones précédemment signalées.

1° Jusqu'à 1.000° :

La cémentation se traduit par une bordure d'eutectique limitant une zone de solution solide, et cela quelle que soit la teneur en carbone du ferro-chrome employé comme ciment. L'aspect micrographique est alors tout à fait semblable à celui présenté par les figures 3 à 8.

La zone de solution solide présente une épaisseur qui croît proportionnellement à la teneur en carbone du ciment.

2° A 1.200° :

On note l'apparition d'une couche externe brillante, quelle que soit la composition du ferro-chrome employé. Cependant, dans ce cas, la teneur en carbone du ciment a une influence très nette.

Tandis que pour le ferro-chrome type I on obtient une couche externe bordant une zone d'eutectique très importante (fig. 36), on obtient pour des ferro-chromes à teneurs en carbone supérieures (type II,

Tableau IV. — Influence de la teneur en carbone du ferro-chrome employé comme ciment

Temps de chauffage	Température de chauffage	Cr=53,18 Fe=31,80 C=0,11		Cr=59,47 Fe=39,40 C=0,50		Cr=62,56 Fe=36,00 C=0,65		Cr=66,46 Fe=31,65 C=0,95	
		I	II	I	II	I	II	I	II
10 heures.	900°	0,100	—	0,150	—	0,170	—	0,200	—
10 heures.	1000°	0,175	—	0,200	—	0,225	—	0,275	—
10 heures.	1200°	—	0,120	—	0,070	—	0,070	0,125	0,070

I Épaisseur en millimètres de la zone de solution solide.
II Épaisseurs en millimètres de la couche brillante externe.

III, IV) une couche externe d'épaisseur plus faible et une zone d'eutectique qui disparaît peu à peu (fig. 37, 38, 39). On arrive même à réduire cette zone eutectique à un simple liseré, mais dans ce cas on obtient une zone de solution solide (fig. 39)

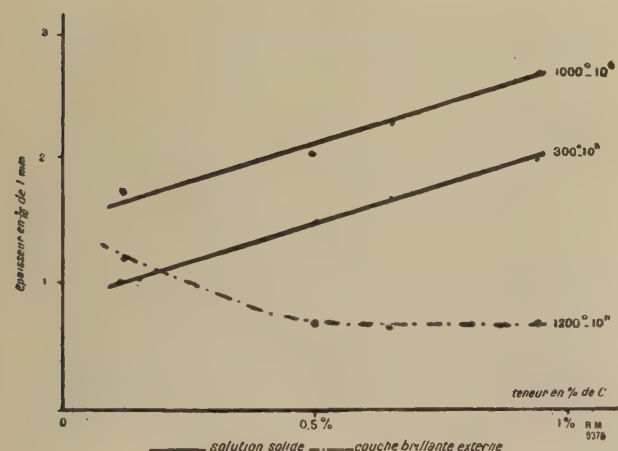


Fig. 40. — Influence de la teneur en carbone (ciment : ferro-chrome).

coexistant avec la couche externe, structure obtenue seulement pour des teneurs en carbone élevées (1 % à 1,5 %).

Il faut noter encore ici (fig. 36, 37, 38) l'existence d'une zone plus attaquable dans la couche externe ; cette zone attaquable limitant l'eutectique.

Dans la figure 36 tout particulièrement, cette partie plus attaquée de la couche brillante externe présente à certains endroits l'aspect de petits grains de carbure disposés en chapelets.

3° Conclusion :

Si l'on résume les observations précédentes, on peut conclure que lorsque la teneur en carbone du ferro-chrome employé comme ciment va en croissant :

- La zone de solution solide croît linéairement ;
- La couche brillante externe décroît d'abord, puis prend rapidement une valeur sensiblement constante ;
- La zone eutectique intermédiaire à haute température disparaît peu à peu pour faire place à une zone de solution solide coexistant avec la couche brillante externe.

Ces résultats sont résumés dans le tableau IV et dans les courbes de la figure 40.

b) *Chrome électrolytique.* — Nous avons opéré une série de cémentations d'une durée de 10 heures aux températures suivantes : 1.000° et 1.200°.

Les produits métallurgiques soumis à la « chromisation » étaient les suivants :

- 1) Acier ordinaire de cémentation (C=0,15 %).
- 2) Acier ordinaire demi-dur (C=0,40 %).
- 3) Acier ordinaire eutectoïde (C=0,85 %).
- 4) Fonte grise.
- 5) Fer électrolytique.

Le ciment était constitué par du chrome pur, en poudre, obtenu par électrolyse, qui nous a été fourni par M. Christian Rossillon, auquel nous adressons nos remerciements.

L'analyse de ce chrome électrolytique, faite par M. Capron, est donnée ci-après :

CEMENTATION PAR LE

Fer électrolytique.

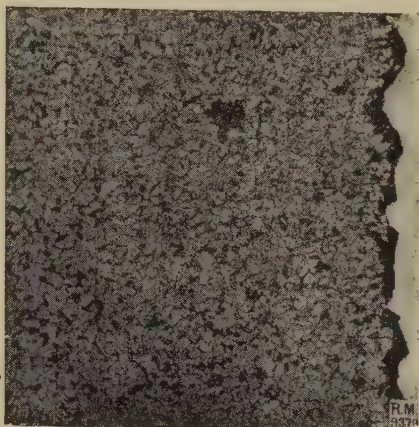


Fig. 41.
Echantillon
chauffé
à 1.000°
pendant
10 heures.
× 80.

Fig. 41.

Acier de cémentation.

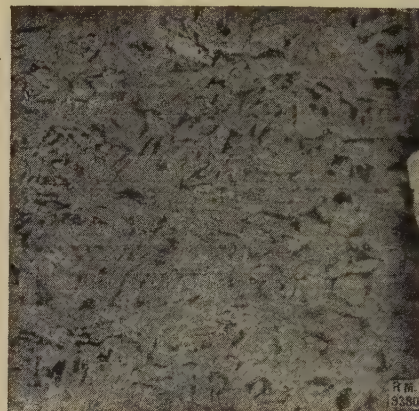


Fig. 42.
Echantillon
chauffé
à 1.000°
pendant
10 heures.
× 80.

Fig. 42.



Fig. 45.
Echantillon
Chauffé
à 1.200°
pendant
10 heures.
× 80.

Fig. 45.

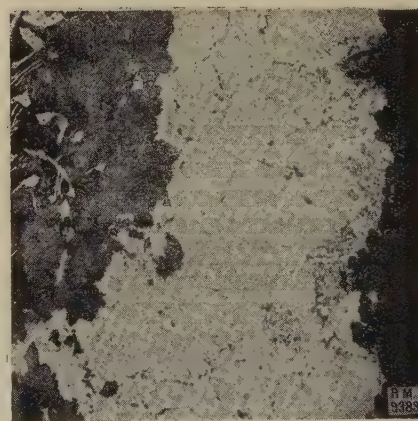


Fig. 46.
Echantillon
chauffé
à 1.200°
pendant
10 heures.
× 80.

Fig. 46.

Pour tous ces échantillons attaque à

Chrome	99,816
Carbone	0,045
Silicium	0,013
Plomb	indosable
Manganèse	0,025
Aluminium	néant
Fer	0,080
Phosphore	0,008
Soufre des sulfures.....	0,013
Soufre des sulfates	néant

Les résultats de l'examen micrographique repré-

sentés sur les figures 41 à 47 peuvent se résumer ainsi.

Il faut atteindre une température supérieure à 1.000° pour voir se former la couche externe brillante précédemment signalés (fig. 45 à 48), tout au moins pour les produits ferreux à basse teneur en carbone (aciers). Au-dessous de 1.000, et en particulier pour cette température, il y a formation d'un eutectique. La zone de solution solide semble ne plus exister, même pour l'acier doux (fig. 42 et 44).

CHROME ELECTROLYTIQUE

Acier eutectoïde.



Fig. 43.
Fonte grise.
× 80.

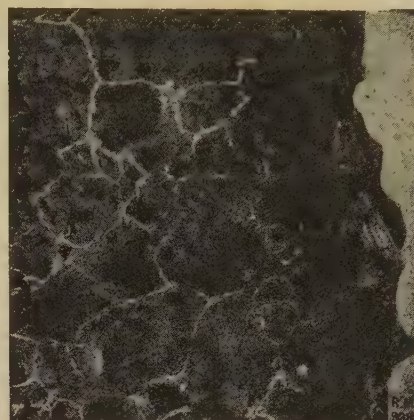


Fig. 44.
Chauffé
à 1.000°
pendant
10 heures.
× 80.

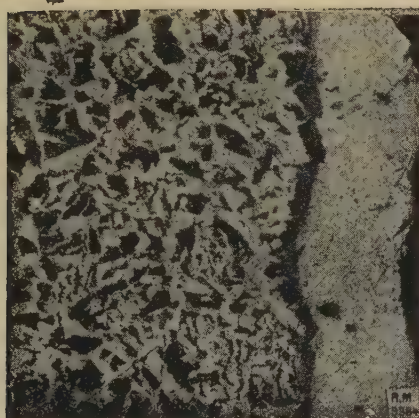


Fig. 47.
Acier
demi-dur,
chauffé
à 1.200°
pendant
10 heures.
× 80.



Fig. 48.
Chauffé
10 heures.
à 1.200°
× 80.

Fig. 47.

Fig. 48.

l'acide picrique en solution alcoolique.

Deux points particuliers sont à noter cependant :

1) Pour le fer électrolytique, on constate la présence de l'eutectique jusqu'au centre de l'échantillon pour les températures de 1.000° et 1.200°, jusqu'à lui donner l'aspect d'un acier doux. Cet aspect est donné par les figures 41 et 45 dans la partie la plus éloignée du bord de l'échantillon. La formation de cet eutectique est sans doute favorisée par l'atmosphère d'oxyde de carbone.

2) Pour la fonte grise, on note dès la tempéra-

ture de 1.000°, la présence du constituant brillant externe (fig. 43).

Ces résultats sont résumés dans le tableau V et dans les courbes de la figure 49.

c) *Chrome électrolytique avec alumine.* — Nous avons opéré une série de cémentations dans des conditions identiques à celles signalées pour le chrome électrolytique, et sur les mêmes alliages, mais en employant comme ciment du chrome électrolytique en poudre (voir analyse précédemment) soigneusement mélangé avec de l'alumine, les proportions

CEMENTATION PAR LE CHROME

Fer électrolytique.

Acier de cémentation.

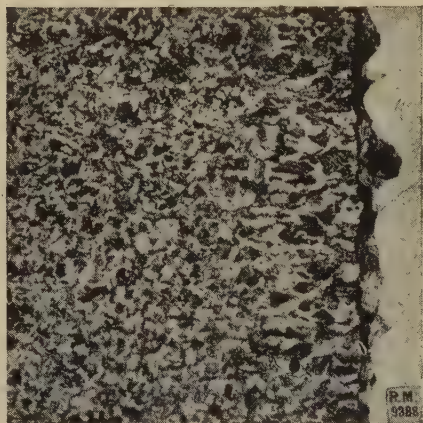


Fig. 50.

Fig. 50.
Chauffé
à 1.000°
pendant
10 heures
× 80.

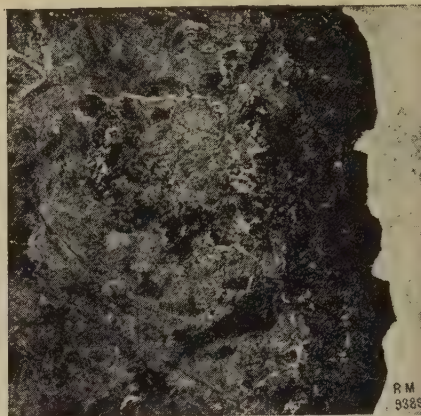


Fig. 51.

Fig. 51.
Chauffé
à 1.000°
pendant
10 heures.
× 80.

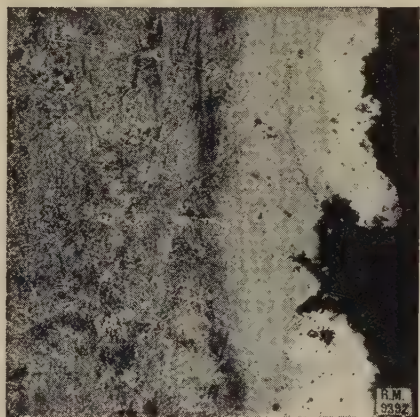


Fig. 54.

Fig. 54.
Chauffé
à 1.200°
pendant
10 heures.
× 80.



Fig. 55.

Fig. 55.
Chauffé
à 1.200°
pendant
10 heures.
× 80.

étant de 45 % d'alumine pour 55 % de chrome en poids (cément employé dans le procédé américain décrit par M. F. C. Kelley).

Les résultats de l'examen micrographique représentés sur les figures 50 à 58 peuvent se résumer ainsi :

Les observations faites dans le cas de la cémentation par le chrome électrolytique s'appliquent à celui de la cémentation par le chrome mélangé d'alumine. A noter cependant que la formation d'eutectique est plus accentuée et que la couche brillante ex-

terne présente des épaisseurs beaucoup moins importantes (fig. 54 à 57). Dans le cas de l'acier de cémentation « chromisé » à 1.000° pendant 10 heures (fig. 51), on remarque que le centre de l'échantillon a une structure analogue à celle présentée par la figure 48 dans la partie la plus éloignée du bord cémenté. La couche externe n'existe pas pour la fonte grise cémentée à 1.000 (fig. 58).

Ces résultats sont résumés dans le tableau V et dans les courbes de la figure 49.

d) *Conclusions.* — De tout ce qui précède, nous

ELECTROLYTIQUE AVEC DE L'ALUMINE (45 %)

Acier demi-dur.

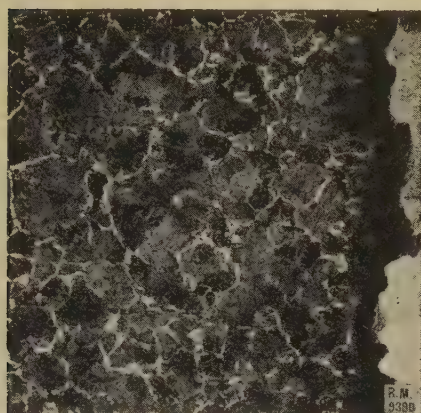


Fig. 52.

Fig. 52.
Chauffé
à 1.000°
pendant
10 heures.
× 80.

Acier eutectoïde.

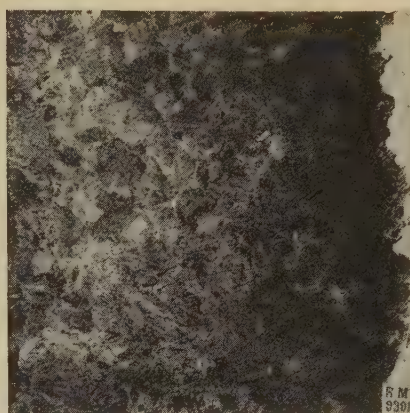


Fig. 53.

Fig. 53.
Chauffé
à 1.000°
pendant
10 heures.
× 80.

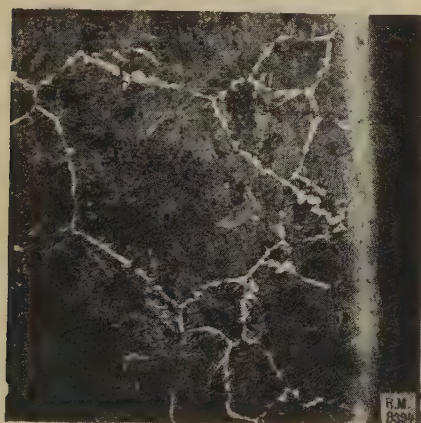


Fig. 56.

Fig. 56.
Chauffé
à 1.200°
Pendant
10 heures.
× 80.

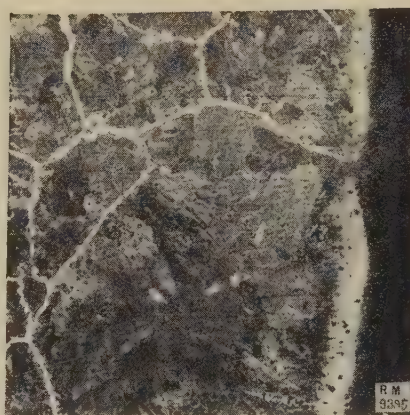


Fig. 57.

Fig. 57.
Chauffé
à 1.200°
pendant
10 heures.
× 80.

Tableau V. — Cémentation par le chrome électrolytique avec ou sans alumine.

Temps de chauffage	Température de chauffage	Nature du ciment	Épaisseurs en millimètre de la couche brillante externe			
			Fer électrolytique	Acier doux	Acier demi-dur	Acier eutectoïde
10 h.	1200°	Cr. électro pur	0,600	0,420	0,150	0,100
10 h.	1200°	Cr. électro + Al ₂ O ₃ (45 %)	0,225	0,095	0,075	0,050

pouvons conclure que relativement à l'influence de la composition du ciment employée pour la « chromisation » :

1° Le chrome électrolytique pur est le ciment qui donne toutes choses égales d'ailleurs, les épaisseurs les plus importantes de la couche brillante externe, pour une température égale à 1.200°.

2° Le chrome électrolytique mélangé à l'alumine donne les épaisseurs les plus faibles de la couche brillante externe.

3° Tandis que pour des températures dépassant

1.000°, le chrome électrolytique pur et le ferro-chrome adhèrent légèrement à l'échantillon cimenté, le chrome mélangé d'alumine ne présente pas cet inconvénient.

II. — ETUDE PRATIQUE DES PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES FERREUX CÉMENTÉS PAR LE CHROME.

Les propriétés que nous avons étudiées sont :

A) La résistance aux actions oxydantes à haute température.

B) La résistance à la corrosion par les acides.

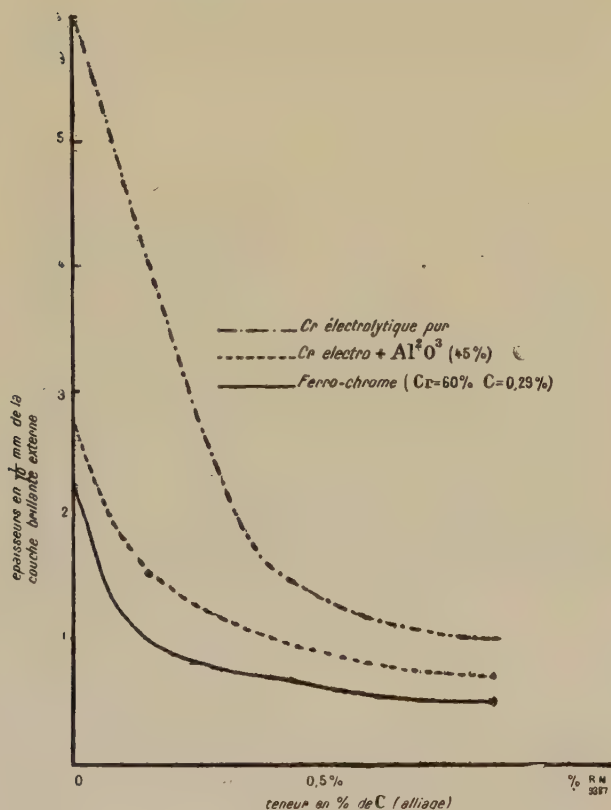


Fig. 49. — Influence de la composition du ciment.

A) RÉSISTANCE AUX ACTIONS OXYDANTES À HAUTE TEMPÉRATURE.

Nous avons placé sur la sole d'un four soufflé (four de laboratoire type Meker à deux soles) réglé en atmosphère très oxydante à la température de 1.000° deux barres d'acier de cimentation

(C=0,15) ayant subi l'une une cimentation de 10 heures à 1.000° (sans couche externe) et l'autre une cimentation de 10 heures à 1.200° (avec couche externe) par un ferro-chrome dont la composition était la suivante :

C=0,29 % ; Cr=60 % ; Si=1,50 %

(déjà employé dans les expériences précédentes).

Comme témoin, nous avons placé dans les mêmes conditions, une barre d'acier de cimentation laminée recuite, non cimentée par le chrome.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Acier non cimenté (laminé recuit), oxydation prononcée au bout de deux heures.

Acier cimenté à 1.000° pendant 10 heures, oxydation très prononcée au bout de deux heures.

Acier cimenté à 1.200° pendant 10 heures, oxy-

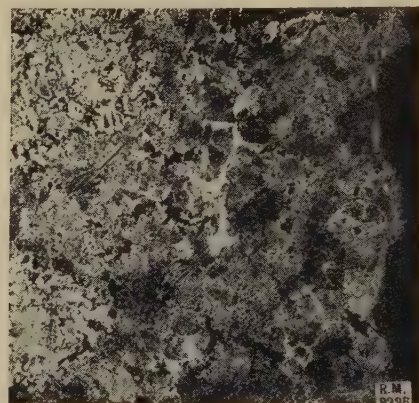


Fig. 58. — Cimentation par le chrome électrolytique avec de l'alumine (45 %). Fonte grise chauffée à 1.000° pendant 10 heures. ×80.

dation très légère au bout de 37 heures.

Les expériences précédentes nous permettent donc de conclure que seule, la couche brillante externe créée par « chromisation » à 1.200° empêche ou tout au moins retarde considérablement l'action de l'oxygène à haute température sur les alliages ferreux.

B) RÉSISTANCE À LA CORROSION PAR LES ACIDES.

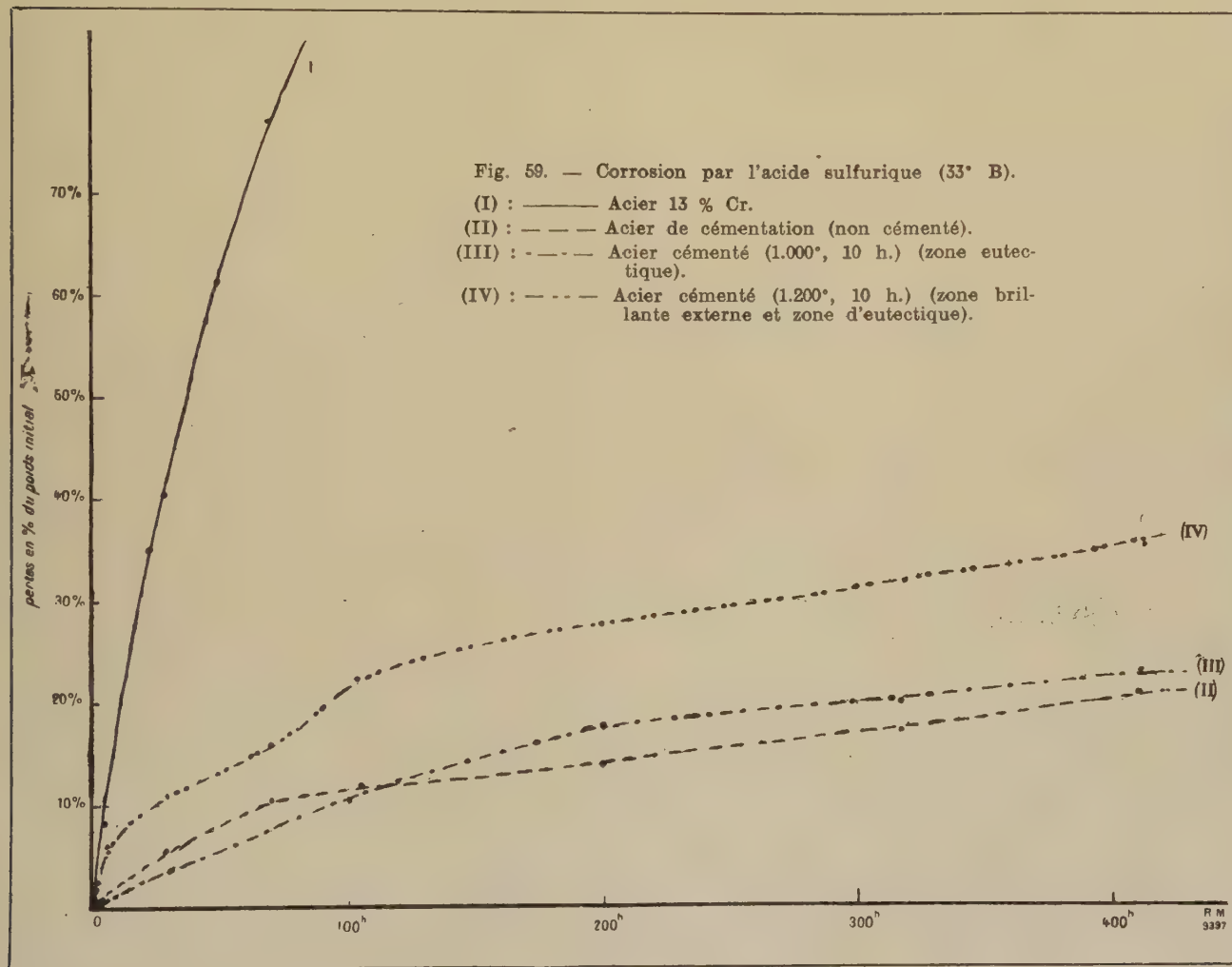
Nous avons étudié la corrosion sur des échantillons d'acier ordinaire de cimentation de mêmes di-

mensions, soumis chacun à des cémentations différentes par un ferro-chrome dont la composition est donnée au paragraphe précédent : l'un cémenté pendant 10 heures à 1.000° (sans couche externe), l'autre cémenté pendant 10 heures à 1.200° (avec couche externe).

Comme terme de comparaison, nous avons pris

- a) L'acide sulfurique à 33° B
- b) L'acide chlorhydrique dilué (50 % d'eau).
- c) L'acide nitrique à 18° B.

Le tableau VI donne les pertes en % du poids initial en fonction du temps pour chacun de ces trois acides.



deux échantillons de mêmes dimensions que les précédents, constitués l'un par de l'acier de cémentation ordinaire non cémenté (laminé recuit), l'autre, par de l'acier à 13 % de chrome (C=0,15 %) (laminé recuit).

Les acides employés étaient :

a) Acide sulfurique à 33° B :

1° Acier de cémentation recuit non cémenté : la corrosion est plus lente que pour les autres alliages.

2° Acier cémenté 1.000°, 10 heures : jusqu'à 100 heures, la corrosion est faible par rapport aux autres alliages, puis, une fois la couche cémentée

(zone eutectique) détruite, la corrosion suit celle de l'acier non cimenté.

3° *Acier cimenté 1.200°, 10 heures* : la corrosion est très accentuée au début (destruction de la zone riche en chrome), puis se ralentit (zone eutectique).

4° *Acier 13 % Cr. 0,15 % C : (recuit)* la corrosion est extrêmement rapide.

chrome), la corrosion devient plus lente dès que la zone eutectique est mise à découvert, cette zone eutectique étant plus importante que pour l'acier cimenté 1.000°, 10 heures.

4° *Acier 13 % Cr, 0,15 % C (recuit)* : la corrosion est très rapide.

Ces résultats sont exprimés par les courbes de la figure 60.

Tableau VI. — Corrosion par les acides (pertes en % du poids initial

	Temps	1 h	1 h 50'	5 h.	23 h.	28 h	45 h.	69 h.	101 h.	197 h	317 h.	413 h.	581 h.	—
SO ⁴ H ² (33°B)	Acier de cimentation recuit (non cimenté).....	0,5727	0,7211	1,102	4,226	4,814	6,776	10,59	11,25	13,01	17,55	21,57	23,58	—
	Acier cimenté 1000° 10 heures	0,4102	0,5802	1,177	3,767	4,078	5,334	8,056	11,45	17,71	19,06	22,61	26,18	—
	Acier cimenté 1200° — 10 h...	2,449	3,555	6,109	10,49	10,72	11,25	15,26	22,57	27,43	31,91	35,63	38,23	—
	Acier à 13 % cr. (recuit).....	2,564	3,225	8,240	35,02	40,34	58,33	77,76	—	—	—	—	—	—
	Temps	2 h.	7 h.	24 h.	48 h.	55 h.	72 h.	168 h.	288 h.	384 h.	—	—	—	—
HCL dilué à (50 %)	Acier de cimentation recuit (non cimenté).....	0,3336	0,9384	2,945	6,089	7,033	10,11	29,86	65,00	—	—	—	—	—
	Acier cimenté 1000° — 10 h...	0,1399	0,6063	1,480	2,176	2,312	2,993	7,451	21,13	41,35	—	—	—	—
	Acier cimenté 1200° — 10 h...	1,059	4,282	7,363	9,172	9,483	10,28	14,90	22,18	28,24	—	—	—	—
	Acier à 13 % cr. (recuit).....	0,6829	2,261	6,049	13,87	15,18	20,60	48,65	—	—	—	—	—	—
	Temps	5'	25'	45'	2 h 45'	4 h 45'	45 h.	79 h.	146 h.	221 h.	341 h.	576 h.	793 h.	4 mois
NO ³ H (18°B)	Acier de cimentation recuit (non cimenté).....	19,56	39,26	56,63	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Acier cimenté 1000° — 10 h...	20,02	46,16	67,43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Acier cimenté 1200° — 10 h...	0,0911	0,1400	0,1823	0,2071	0,2071	0,2486	0,2983	0,3894	0,4350	0,4557	0,4996	0,5552	0,7458
	Acier 13 % cr. (recuit).....	0,0359	0,0461	0,0461	0,0461	0,0461	0,0513	0,0513	0,0615	0,0769	0,0769	0,0769	0,0770	0,0772

Ces résultats sont exprimés par les courbes de la figure 59.

b) *Acide chlorhydrique dilué (50 % d'eau)* :

1° *Acier de cimentation recuit non cimenté* : corrosion très rapide.

2° *Acier cimenté 1.000°, 10 heures* : la couche cimentée (eutectique) diminue la vitesse de corrosion cette couche est détruite cependant au bout de 200 heures environ.

3° *Acier cimenté 1.200°, 10 heures* : très rapide au début (destruction de la couche riche en

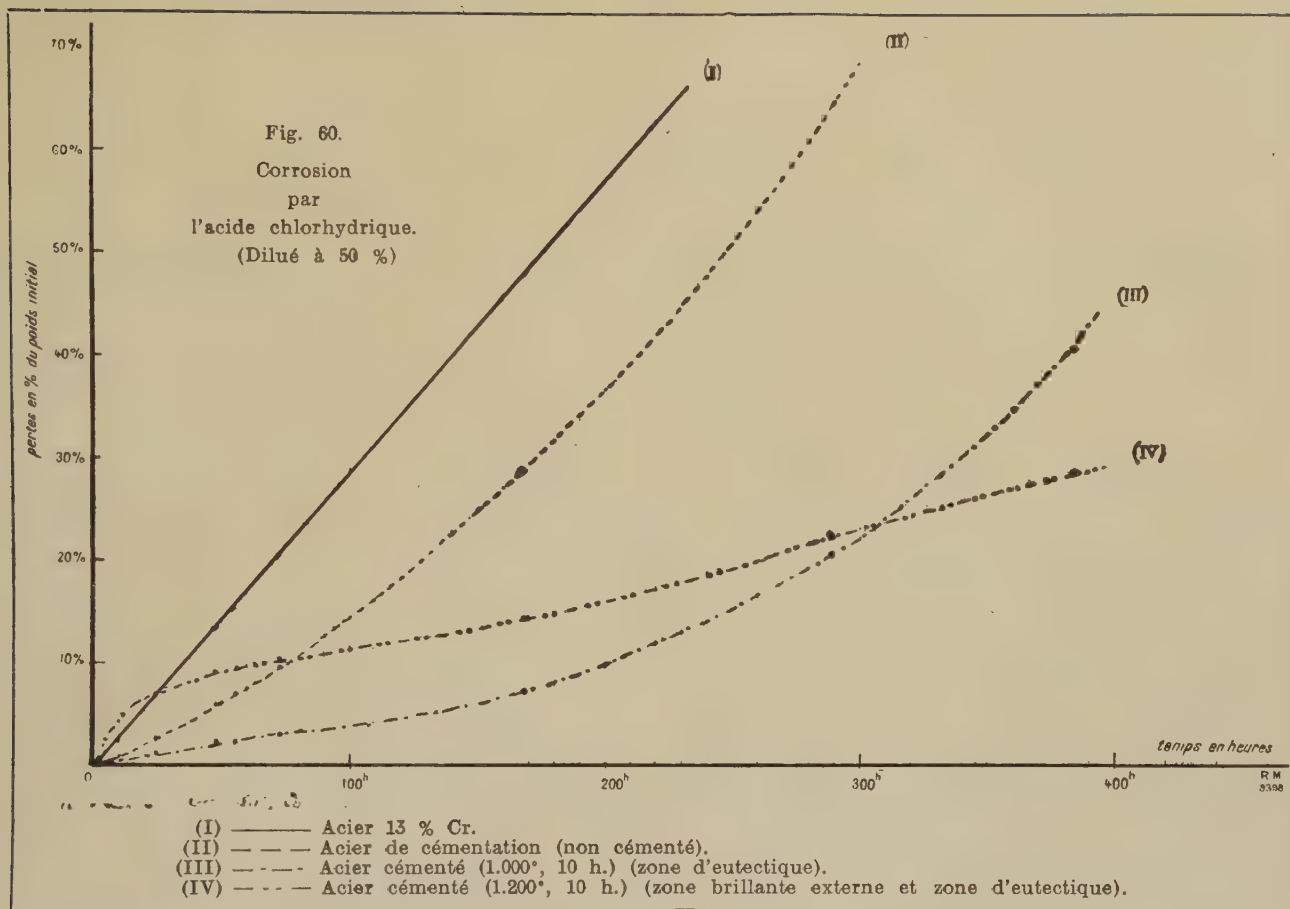
c) *Acide nitrique (18°B)* :

1° *Acier de cimentation recuit non cimenté et acier cimenté 1.000°, 10 heures* : la corrosion est extrêmement rapide.

2° *Acier cimenté 1.200°, 10 heures et acier à 13 % Cr, 0,15 % C recuit* : la corrosion est pratiquement nulle pour l'acier à 13 % de chrome et extrêmement faible pour l'acier cimenté à 1.200°, 10 heures.

d) *Conclusions* :

On peut donc conclure des observations qui pré-



cèdent que les produits « chromisés » avec formation d'une couche brillante externe, signalée dans la première partie de ce mémoire, présentent, au point de vue corrosion par l'acide nitrique des propriétés qui semblent se rapprocher de celles des aciers à haute teneur en chrome.

III. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

On peut donc conclure en se basant sur les résultats acquis dans le présent travail, que :

1° Les produits « chromisés » à haute tempé-

rature (1.100°-1.200°) semblent présenter les propriétés les plus intéressantes.

2° La « chromisation » doit être faite sur des produits ferreux peu riches en carbone, à l'aide d'un ciment à faible teneur en carbone.

3° Les produits cémentés par le chrome à haute température (1.000°-1.200°).

a) sont susceptibles de prendre un beau poli

b) résistent mieux que les produits ferreux ordinaires aux actions oxydantes à haute température.

c) présentent une grande inattaquabilité à l'acide nitrique.

CHAPITRE II

Cémentation des alliages ferreux par le tungstène⁽¹⁾

○ ○ ○

AVANT-PROPOS

Comme nous venons de le montrer, les alliages ferreux sont susceptibles d'être cémentés par le chrome. En nous guidant sur le plan de ces recherches, nous nous sommes efforcé d'étudier un nouveau point du grand problème des cémentations métalliques : la cémentation des alliages ferreux par le tungstène.

Nous avons considéré deux points de vue :

1° Le point de vue théorique ou étude micrographique du mode de diffusion du tungstène dans le fer.

2° Le point de vue pratique ou étude des propriétés que présentent les alliages ferreux cémentés par le tungstène.

Dans ce chapitre, nous nous reporterons souvent aux résultats obtenus pour la « chromisation ». Sans suivre un parallélisme rigoureux, ces deux modes de cémentations présentent de grandes analogies. Nous avons, en effet, employé la même méthode qui, dans les mêmes conditions, nous a donné, dans le cas du tungstène, des résultats comparables à ceux obtenus avec le chrome.

Mode opératoire. — Tandis que pour la « chromisation » il existe quelques travaux donnant un aperçu de la question, nous ne connaissons aucune publication décrivant un procédé de cémentation au tungstène, non plus qu'un diagramme complet Fer-tungstène.

Comme nous le disions précédemment, nous avons appliqué la méthode qui nous a servi dans le cas de la cémentation au chrome, méthode que nous allons rappeler.

Le ciment employé était du ferro-tungstène, très finement pulvérisé. L'échantillon d'alliage à cimenter était placé dans un premier tube de fer au sein de la poudre de ferro-tungstène ; ce premier tube, soigneusement fermé et luté au moyen d'un ciment réfractaire, était placé dans un second tube de fer renfermant de la limaille de fonte et fermé et luté comme le tube intérieur.

Ce mode opératoire a le gros avantage de créer dans le tube de cémentation, une atmosphère rigoureusement réductrice, bien qu'opérant dans un four industriel à moufle. De cette façon on évite complètement l'oxydation du ciment et de l'échantillon.

Il faut noter que le ferro-tungstène est beaucoup moins oxydable que le ferro-chrome. Tandis que malgré toutes les précautions prises on obtient quelquefois en surface, un peu d'oxyde de chrome, nous n'avons jamais constaté la moindre oxydation de la poudre de tungstène ; de plus le ferro-tungstène pulvérent, s'agglomère beaucoup moins à haute température que le ferro-chrome.

Encore plus que dans le cas de la « chromisation », il est avantageux de cimenter par le carbone les tubes devant servir à la cémentation par le tungstène. On évite ainsi de voir absorber une partie du tungstène par la paroi de ces tubes.

(1) C. R., t. 182, p. 465, 1926. Revue de Métallurgie, 1926, n° 4, p. 233.

I. — ETUDE THÉORIQUE DES PRINCIPAUX FACTEURS.

Nous avons étudié les facteurs suivants :

A. Influence de la température.

B. Influence du temps.

C. Influence de la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter.

A. Influence de la température :

Nous avons opéré successivement une série de cémentations, d'une durée constante de 2 heures 30, 5 heures, 10 heures aux températures suivantes :

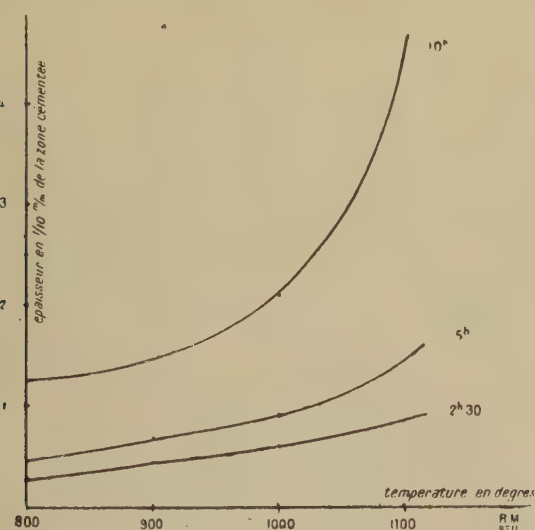


Fig. 61. — Influence de la température.

800°, 900°, 1.000° 1.100°. Au-dessus de cette dernière température le ferro-tungstène s'agglomère et adhère à la surface de l'échantillon ; mais comme nous l'avons déjà signalé cette adhérence est beaucoup moindre que dans le cas du chrome.

Le ferro-tungstène finement pulvérisé, employé comme ciment avait pour composition :

C=0,54 % W=81,52 %

Pour l'étude de ce premier facteur, nous avons employé un acier ordinaire de cémentation (C=0,15 %) se présentant sous la forme de petits cylindres très soigneusement polis. Une fois cémentés, ces échantillons étaient enchâssés dans un alliage

fusible afin d'avoir, après un meulage de 2 mm. environ, une surface parfaitement plane se prêtant à l'examen micrographique des bords. Les échantillons examinés ont été attaqués au moyen d'une solution alcoolique d'acide nitrique (4 %).

Les résultats de l'examen micrographique sont représentés par les figures 61, 62, 63 et 67.

Tandis que dans le cas de la chromisation on distinguait trois constituants distincts de cémentation co-existant toujours deux à deux ou même se formant simultanément tous les trois, à savoir :

- 1° Une zone de solution solide ;
- 2° Une zone d'eutectique ;
- 3° Une zone brillante externe.

Nous n'avons constaté, dans le cas de la cémentation au tungstène qu'un seul constituant : *une couche brillante externe*.

Pour être rigoureusement exact, il faut signaler cependant qu'il y a tendance à la formation d'une zone de solution solide, très étroite d'ailleurs, correspondant à une décarburation, la perlite ayant complètement disparu. L'épaisseur de cette zone est très irrégulière et tout ce que l'on peut dire, c'est qu'elle a surtout tendance à se former pour les températures élevées et des temps de cémentation assez prolongés (10 heures) (fig. 63 et 67).

Quel que soit le temps de chauffage (2 h. 30, 5 heures ou 10 heures), l'influence de la température se manifeste de la façon suivante : Dès la température de 800° (1.100° dans le cas de la chromisation) on constate l'apparition d'une zone brillante externe d'épaisseur assez régulière, constituée probablement par un carbure, s'irisant très facilement sous l'action des solutions alcooliques d'acide nitrique ou d'acide picrique (4 %) cette couche externe, se divise en deux zones qui s'attaquent de façon différente (la plus extérieure s'attaquant toujours moins). Cette division a surtout lieu dans le cas de cémentation prolongée (10 heures). Au-dessous de 1.000°, l'attaquabilité par réactif acide est plus grande et on note parfois dans la zone interne des chapelets granulaires analogues à des carbures (fig. 62). Au contraire, à 1.100°, si la division en deux zones existe encore, l'attaquabilité est beau-

coup moins grande. Au point de vue influence de la température sur l'épaisseur de cette couche brillante externe, on peut dire que cette épaisseur croît quant la température augmente, mais la croissance s'accroît considérablement à partir de 1.000° pour un temps de chauffage important (10 heures) (courbes de la figure 64).

A noter qu'au sortir des tubes de cémentation les échantillons sont d'une couleur blanc d'argent mat, quelle que soit la température de chauffage.

Conclusions. — Si l'on résume les observations précédentes, on peut conclure que si la température croît :

1° Il y a tendance à la formation d'une très légère zone de solution solide.

2° La couche brillante externe croît en épaisseur et devient moins attaquable aux réactifs acides.

Ces résultats sont résumés dans le tableau I et dans les courbes de la figure 64.

Tableau I. — Influence de la température et du temps de chauffage.

Température de chauffage	Temps de chauffage		
	2 h. 30	5 h.	10 h.
	Épaisseurs en millimètres de la zone cimentée		
degrés			
800	0,030	0,045	0,125
900	0,045	0,070	0,145
1000	0,060	0,090	0,210
1100	0,085	0,145	0,450

Il faut noter que les résultats consignés dans les tableaux I et II sont des moyennes de plusieurs mesures. Les épaisseurs indiquées pour la couche externe sont le total des épaisseurs des deux zones distinguées ci-dessus.

B. Influence du temps :

Les expériences précédentes permettent d'établir l'influence du temps si nous considérons une série de cémentations faites à température constante : 800°, 900°, 1.000°, 1.100° pendant des temps variables : 2 heures 30, 5 heures, 10 heures.

Les résultats de l'examen micrographique repré-

sentés figures 5, 6 et 7 permettent de faire les observations suivantes :

Au fur et à mesure que le temps croît, la couche externe augmente d'épaisseur, mais tandis que pour 1.100°-2 h. 30 (fig. 65), on semble avoir une couche homogène, on note un léger liseré pour 1.100°-5 heures (fig. 66), liseré qui s'accroît si bien, que pour 1.100°-10 heures (fig. 67), on note deux zones distinctes dans la couche brillante externe qui présente alors une épaisseur très importante.

Conclusion. — Si l'on résume les observations

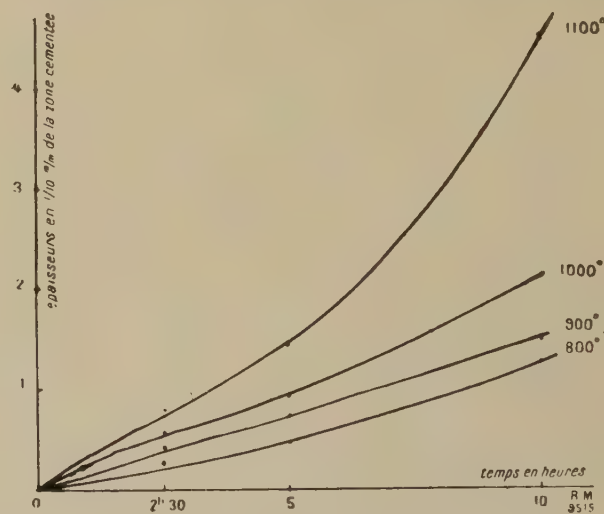


Fig. 68. — Influence du temps.

précédentes, on peut conclure que si la durée de chauffage croît :

1° L'épaisseur de la couche brillante externe croît et cela d'autant plus que la cémentation se passe à température plus élevée ;

2° La couche brillante externe se divise en deux zones dont l'épaisseur va en croissant.

Ces résultats sont résumés dans le tableau I et dans les courbes de la figure 68.

C. Influence de la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter :

Nous avons opéré une série de cémentations d'une durée de 5 heures sur des échantillons constitués par des alliages différents, à savoir :

a) Fer électrolytique (C=0) recuit.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE
(Acier doux C=0,15)

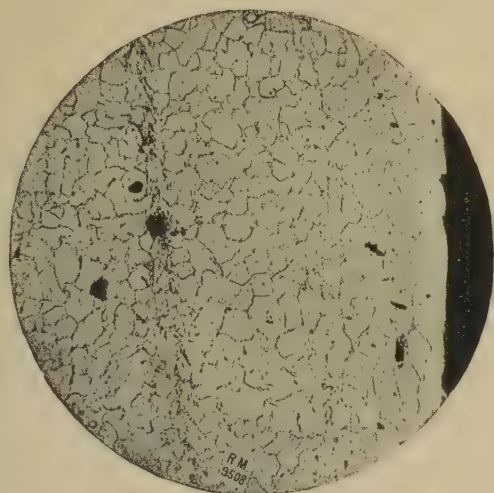


Fig. 62.
800°.
10 heures.
×100.

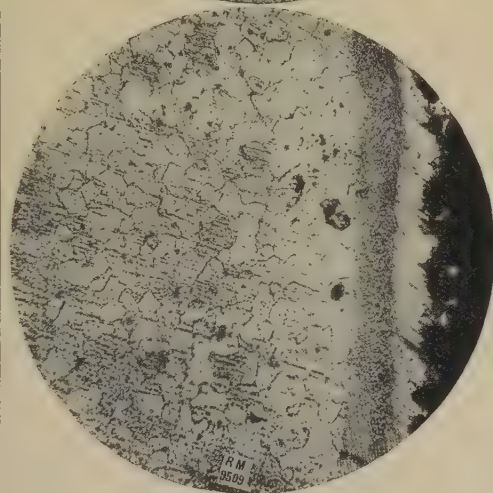


Fig. 63.
900°.
10 heures.
×100.

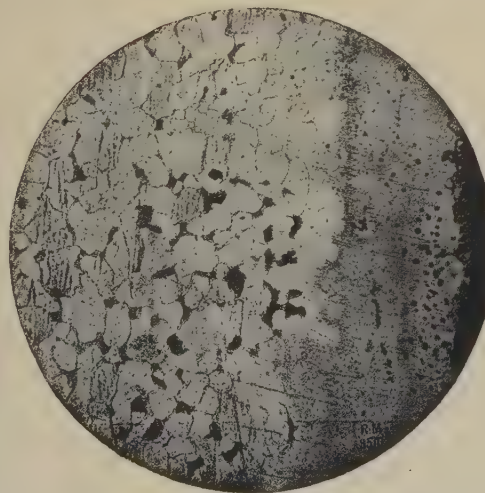


Fig. 64.
1.000°.
10 heures.
×100.

INFLUENCE DU TEMPS
(Acier doux C=0,15)

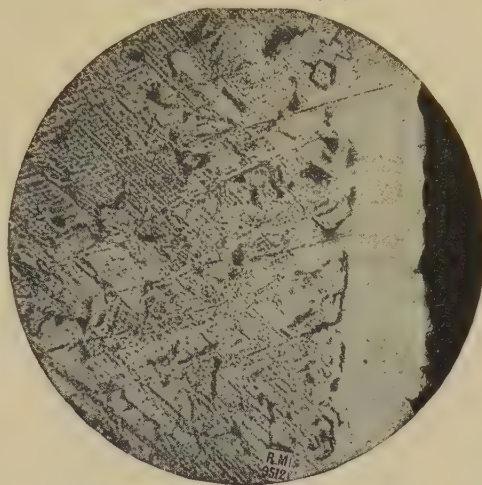


Fig. 65.
1.100°.
2 heures 30.
×100.

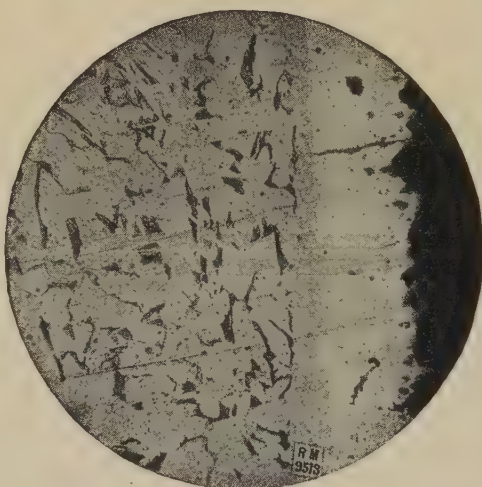


Fig. 66.
1.100°.
5 heures.
×100.

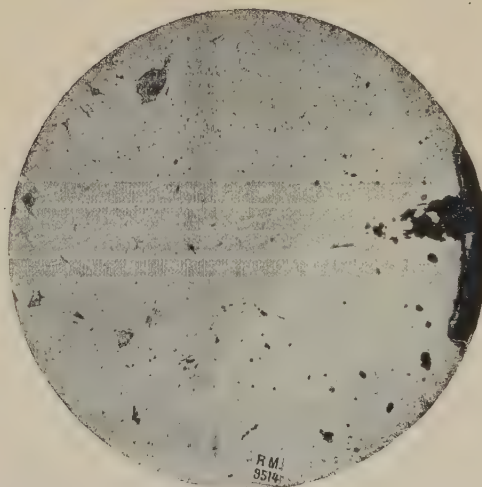


Fig. 67.
1.100°.
10 heures.
×100.

Attaque : solution alcoolique d'acide nitrique (4 %).

b) Acier ordinaire demi-dur ($C=0,40$) laminé recuit.

c) Acier ordinaire eutectoïde ($C=0,80$) laminé recuit.

d) Fonte grise (voir l'analyse au paragraphe 4).

Toutes ces expériences ont été réalisées en employant comme ciment de la poudre de ferro-tungstène ayant même composition que pour les cémentations précédentes.

1° *Fer électrolytique* ($C=0$). — La figure 69 résume les résultats de l'examen micrographique comme pour l'acier doux ; on constate la présence d'une couche brillante externe, mais plus importante cependant, toutes choses égales d'ailleurs. Un fait curieux à signaler : il y a formation d'eutectique qui constitue un réseau entourant les grains de ferrite ; non seulement cet eutectique est trouvé sur le bord de l'échantillon (fig. 69), mais on le rencontre jusqu'au cœur. Dans le cas de la « chromisation » du fer électrolytique, nous signalions un fait analogue, à savoir qu'on rencontrait l'eutectique jusqu'au centre même de la pièce cémentée, l'eutectique étant dans ce cas, un constituant de cémentation. Dans ces deux modes de cémentations, nous croyons pouvoir dire que la formation de cet eutectique, au cœur de l'échantillon, est favorisée, sinon due à l'atmosphère d'oxyde de carbone créée à l'intérieur du tube.

En résumé, pour le fer électrolytique, le mécanisme de cémentation est le même que pour l'acier de cémentation ordinaire, sauf la formation de l'eutectique. L'absence de carbone dans l'alliage favorise le développement de la couche brillante externe.

2° *Acier ordinaire demi-dur* ($C=0,4$). — La figure 10 résume les résultats de l'examen micrographique.

Même mécanisme de cémentation que pour le fer électrolytique et l'acier doux.

Le carbone se dissout cependant partiellement. On constate, en effet, sur la figure 70, une proportion de perlite ne correspondant pas à une teneur en carbone égale à 0,40 %.

On constate également que l'élévation de la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter

retarde la formation de la couche brillante externe.

3° *Acier ordinaire eutectoïde* ($C=0,85$). — La figure 71 résume les résultats de l'examen micrographique.

Le mécanisme de cémentation est semblable à celui décrit pour les alliages ferreux considérés précédemment, cependant la teneur élevée en carbone a pour effet d'en accentuer plus nettement les caractéristiques.

L'élévation de la teneur en carbone retarde nettement la formation de la couche externe. De plus, si à 900° les bords seuls sont légèrement décarburés par une cémentation de 5 heures, à 1.100° , dans les mêmes conditions, la perlite est partiellement dissoute jusqu'au centre même de l'échantillon. La structure du cœur est alors celle présentée par la figure 71 dans la partie la plus éloignée du bord.

4° *Fonte grise*. — Voici l'analyse de la fonte grise employée :

$C_r = 3,11$ $Si = 1,8$ $Mn = 0,45$ $P = 0,60$ $S = 0,070$

Les figures 72, 73 et 74 donnent les résultats de l'examen micrographique.

La cémentation par le tungstène de la fonte grise se traduit, comme pour les alliages précédents, par la formation d'une couche brillante externe qui se développe en fonction de la température. Cette couche est difficile à mesurer exactement, car elle est mal délimitée ; on n'y rencontre plus, ou du moins très peu, de graphite lamellaire, le graphite restant se présente sous la forme de nids et de lamelles. La disparition partielle du graphite lamellaire est mise très nettement en évidence dans la figure 74.

A noter que les échantillons de fonte grise, cémentés au tungstène, présentent après cémentation une couleur blanc argent mat, aspect signalé dans le cas du fer et des aciers.

5° *Conclusion*. — Si nous laissons de côté la fonte grise, dont nous venons de décrire le mécanisme de cémentation un peu spécial, nous pouvons conclure relativement aux alliages fer-carbone que lorsque la teneur en carbone % croît.

1° la zone brillante externe décroît ;

2° l'influence de la température reste sensible-

INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE
DE L'ALLIAGE
(1.100°. 5 heures)

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE
SUR LA CEMENTATION
DE LA FONTE GRISE

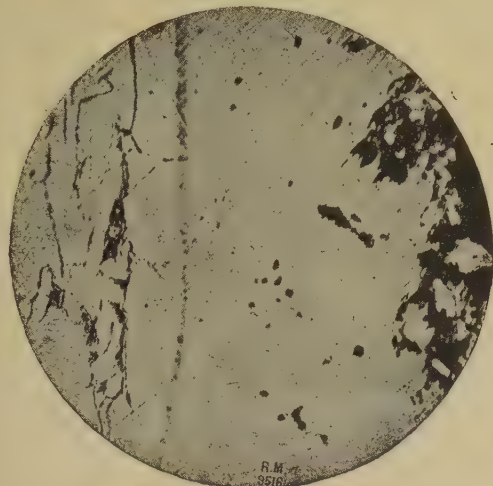


Fig. 69.
Fer
électrolytique
× 200.

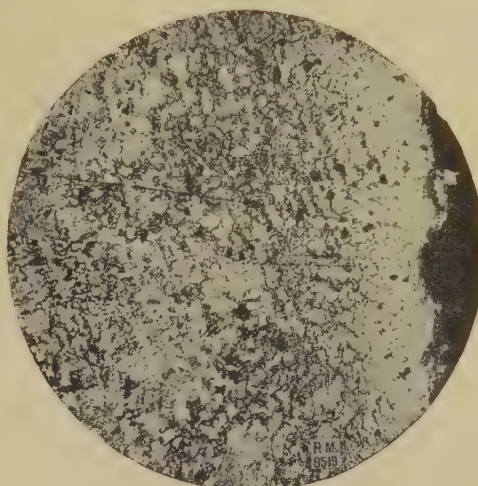


Fig. 72.
900°.
10 heures.
× 100.



Fig. 70.
Acier
demi-dur.
(C=0,4).
× 200.

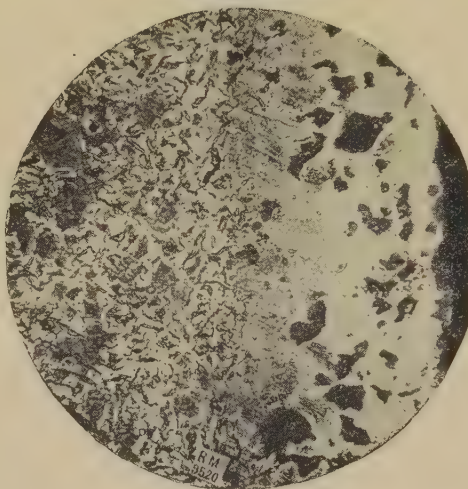


Fig. 73.
1.000°.
10 heures.
× 100.

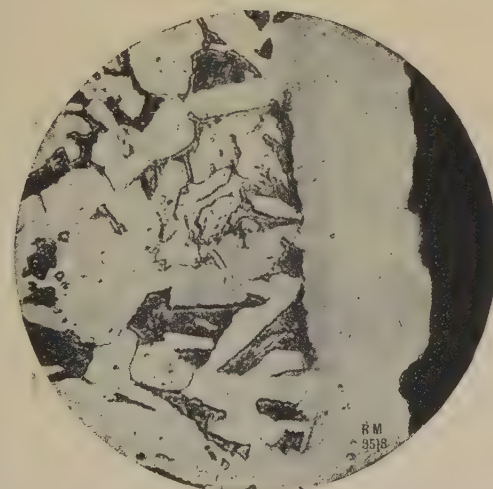


Fig. 71.
Acier dur
(C=0,8).
× 200.



Fig. 74.
1.100°.
10 heures.
× 100.

Attaque : solution alcoolique d'acide nitrique (4 %).

ment la même au point de vue formation de la zone brillante externe.

Ces résultats sont résumés dans le tableau II et dans les courbes des figures 75 et 76.

Tableau II. — Influence de la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter

Chauffage	Épaisseur en millimètres de la zone cémentée			
	Fer électrolytique C=0	Acier de cémentation C=0,15 %	Acier 1/2 dur C=0,4 %	Acier eutectoïde C=0,8 %
900° — 5 h.	0,110	0,070	0,045	0,030
1000° — 5 h.	0,150	0,095	0,075	0,045
1100° — 5 h.	0,195	0,145	0,110	0,085

II. — ÉTUDE PRATIQUE DES PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES FERREUX CÉMENTÉS PAR LE TUNGSTÈNE.

Les propriétés que nous avons étudiées sont :

A) La résistance aux actions oxydantes à haute température ;

B) La résistance à la corrosion par l'eau et les acides ;

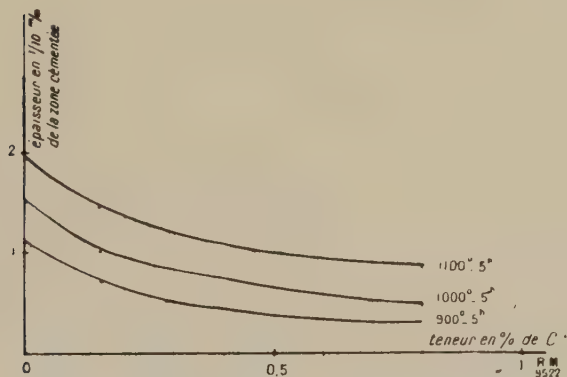


Fig. 75. — Influence de la teneur en carbone.

C) La facilité de polissage.

A. — Résistance aux actions oxydantes à haute température :

Sur la sole d'un four à gaz, marchant en allure oxydante à la température de 950°, nous avons placé un échantillon d'acier de cémentation ordi-

naire (C=0,15), cémenté au tungstène pendant 10 heures à 1.100° et un échantillon d'acier de cémentation ordinaire laminé recuit sans cémentation, servant de témoin.

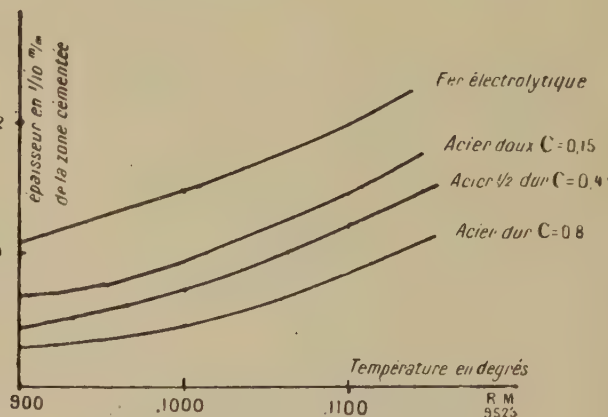


Fig. 76. — Corrosion par les acides. (Durée de cémentation : 5 heures).

La poudre de ferro-tungstène employée pour la cémentation avait la même composition que dans les expériences précédentes.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

Acier non cémenté (laminé recuit) : oxydation prononcée au bout de deux heures.

Acier cémenté à 1.100° pendant 10 heures : destruction de la couche cémentée par écaillage brusque au bout de 5 heures.

Nous pouvons donc conclure que si la cémentation au tungstène semble retarder très légèrement l'action de l'oxygène à haute température sur les alliages ferreux, elle ne peut être comparée à la cémentation par le chrome.

Ce n'est qu'au bout de 37 heures, en effet, que nous avons constaté une légère oxydation sur un échantillon « chromisé » placé dans une atmosphère très oxydante, à 1.000°.

B. — Résistance à la corrosion par l'eau et les acides :

Nous avons étudié cette résistance à la corrosion sur des échantillons d'acier ordinaire de cémentation de mêmes dimensions, cémentés par de la poudre de ferro-tungstène (même composition que précédemment), à 1.100° pendant 10 heures.

Tableau III. — Corrosion par les acides (pertes en % du poids initial)

Temps	Acide sulfurique 33° B		Acide chlorhydrique dilué (50 %)		Acide nitrique 18° B	
	Acier de cémentation recuit (non cémenté)	Acier de cémentation cémenté w 1100 — 10 h.	Acier de cémentation recuit (non cémenté)	Acier de cémentation cémenté w 1100 — 10 h.	Acier de cémentation recuit (non cémenté)	Acier de cémentation cémenté w 1100 — 10 h.
1 heure	0,582	0,245	—	0,218	70,00	45,30
2 —	—	0,322	0,335	0,321	—	—
5 —	1,15	0,374	—	0,347	Corrosion extrêmement violente et entièrement rapide. La couche cémentée est détruite au bout de quelques minutes.	
11 —	—	0,542	—	0,514		
1 jour	4,32	0,981	2,04	0,901		
2 —	6,07	2,28	4,08	2,44		
5 —	10,05	2,81	19,00	8,10		
6 —	—	3,48	25,00	11,5		
8 —	13,01	4,53	36,00	17,9		
12 —	16,7	5,01	65,00	30,7		
20 —	21,6	6,79	—	—		
30 —	—	8,17	—	—		
34 —	—	11,70	—	—		

Comme terme de comparaison, nous avons pris des échantillons d'acier ordinaire de cémentation laminé recuit, non cémentés, de mêmes dimensions que les précédents.

1° *Au point de vue de la corrosion par l'eau*, nous avons noté un *retard très important* au point de vue formation d'oxyde.

2° *Au point de vue corrosion par les acides*, nous avons trouvé les résultats suivants :

Les acides employés étaient :

- a) L'acide sulfurique à 33° B.
- b) L'acide chlorhydrique dilué (50 % d'eau).
- c) L'acide nitrique à 18° B.

Le tableau III donne les pertes en % du poids initial en fonction du temps pour chacun de ces trois acides.

a) *Acide sulfurique à 33° B.* — Tandis que l'acier non cémenté accuse au bout de 5 jours une perte de 12,5 % du poids, l'acier cémenté par le tungstène n'atteint que 11,7 % au bout de 34 jours. Ce procédé de cémentation constitue donc une protection assez efficace contre l'action de l'acide sulfurique. Nous rappelons que pour l'acier « chromisé » le meilleur chiffre obtenu dans les mêmes conditions était 8,05 au bout de 3 jours ; passé ce temps, la corrosion de l'acier chromisé devenait supérieure à celle de l'acier ordinaire non cémenté.

Ces résultats sont exprimés par les courbes de la figure 77.

b) *Acide chlorhydrique dilué (50 % d'eau).* — La corrosion qui est relativement rapide pour l'acier ordinaire non cémenté, se voit diminuée par la cémentation au tungstène ; c'est ainsi qu'on obtient au bout de 2 jours une corrosion de 2,44 pour l'acier cémenté, au lieu de 6,08 pour l'acier non cémenté.

Cependant on peut dire qu'au bout de 8 jours environ (17,9) la corrosion est complète.

Les produits « chromisés » accusent des corrosions sensiblement les mêmes.

Ces résultats sont exprimés par les courbes de la figure 77.

c) *Acide nitrique à 18° B.* — La corrosion de l'acier cémenté et de l'acier non cémenté est extrêmement violente.

Dans le premier cas, la couche cémentée est détruite au bout de quelques minutes et l'action se poursuit d'une façon très rapide, un peu moins cependant que pour l'acier non cémenté.

A noter que pour les produits « chromisés », la corrosion par l'acide nitrique est *pratiquement nulle* ; les expériences précédentes ont montré qu'au bout de 4 mois on obtenait une corrosion seulement égale à 0,745.

d) *Conclusions.* — De ce qui précède, on peut donc conclure que la corrosion des alliages ferreux

par l'acide sulfurique se trouve notablement retardée par la cémentation au tungstène.

Pour l'acide chlorhydrique il faut également signaler un très léger retard, ne présentant d'ailleurs qu'un intérêt tout à fait théorique.

mide et souvent chargée de vapeurs acides. Au bout de 8 jours seulement nous avons constaté de très légères piquûres superficielles d'ailleurs, puisqu'un simple nettoyage à la peau de chamois a suffi pour redonner à l'échantillon tout son éclat.

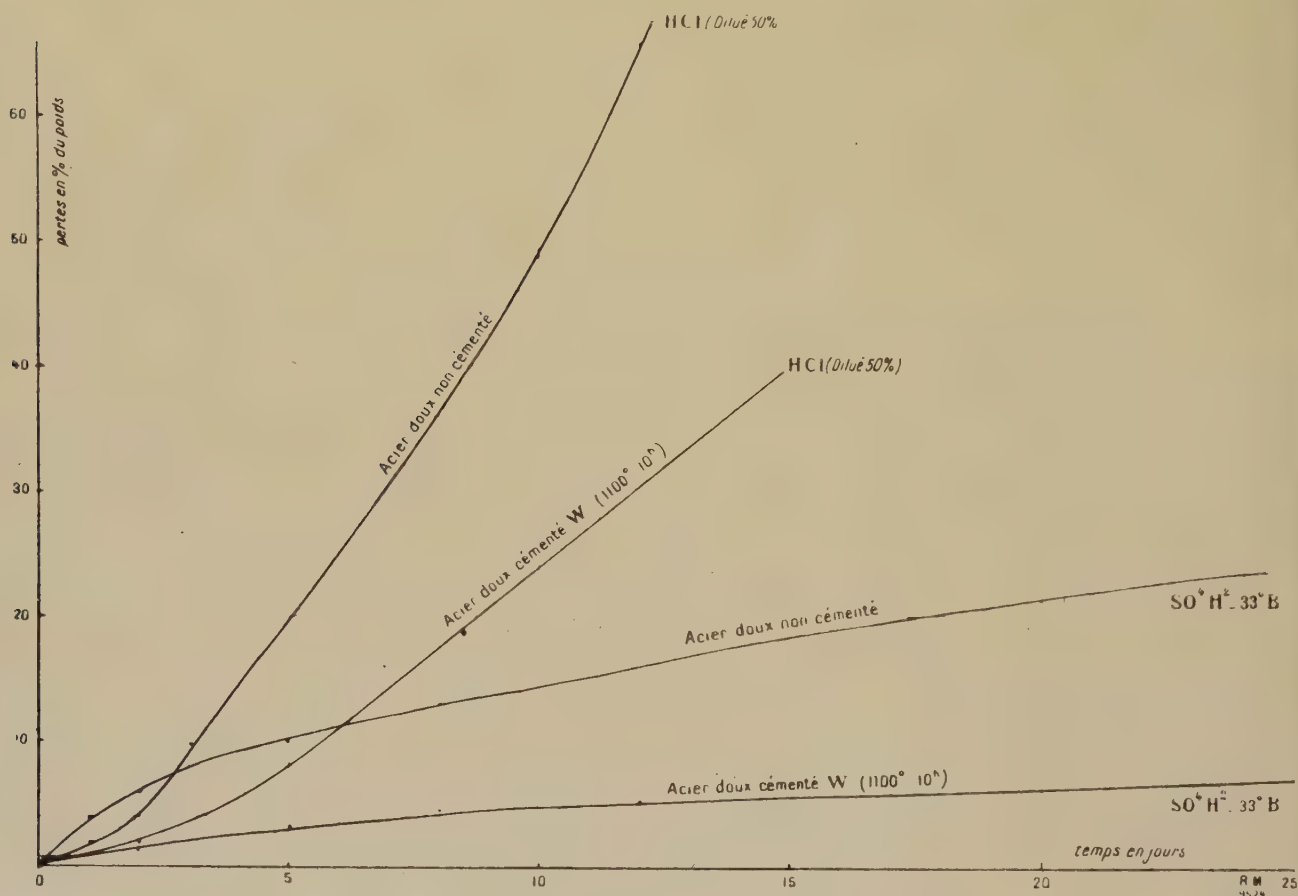


Fig. 77. — Influence de la température.

C. — Facilité de polissage :

Une propriété intéressante des alliages ferreux cémentés au tungstène c'est qu'ils sont susceptibles de prendre très facilement par polissage (polissage analogue à celui employé pour le nickel) un poli spéculaire comparable à celui du nickel.

Nos essais ont porté sur des échantillons d'acier doux cémentés pendant 10 heures à 1.100°. Après polissage, nous avons exposé un échantillon dans une salle de laboratoire où l'atmosphère était hu-

Dans l'air sec, le poli semble très bien tenir. Des échantillons polis depuis plus de 3 mois ne portent pas trace de ternissage.

Cette facilité de prendre un beau poli, qui paraît durable, semble donc présenter quelque intérêt.

III. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

En se basant sur les différents résultats obtenus dans les expériences précédentes, on peut donc énoncer, relativement à la cémentation des alliages fer-

reux par le tungstène, les conclusions générales suivantes :

1° Toutes choses égales d'ailleurs, la cémentation par le tungstène donne des couches cémentées environ deux fois plus importantes que dans le cas du chrome.

2° La cémentation par le tungstène doit se faire sur des produits ferreux peu riches en carbone. Cette condition est d'ailleurs moins importante que dans le cas du chrome, car l'acier dur lui-même est susceptible de recevoir une couche cémentée d'épaisseur notable.

3° La couche brillante externe (constituée probablement de carbure) se forme à une température bien

plus basse que dans le cas du chrome (800° au lieu de 1.100°), d'où très gros intérêt au point de vue surchauffe de l'acier.

4° La couche brillante externe se développe d'autant plus que la température est élevée et que le temps de chauffage est plus long.

5° Les échantillons d'acier cémentés au tungstène :

a) sont susceptibles de prendre facilement un poli spéculaire comparable à celui du nickel, poli ne s'altérant pratiquement pas à l'air sec et très difficilement à l'air humide ;

b) présentent une attaquabilité relativement faible à l'acide sulfurique.

NOTE COMPLÉMENTAIRE SE RAPPORTANT

AU CHAPITRE II (1).

ETUDE DU DIAGRAMME FER-TUNGSTÈNE.

Depuis la publication de nos premières recherches sur la cémentation des alliages ferreux par le tungstène, nous avons eu connaissance d'un dia-

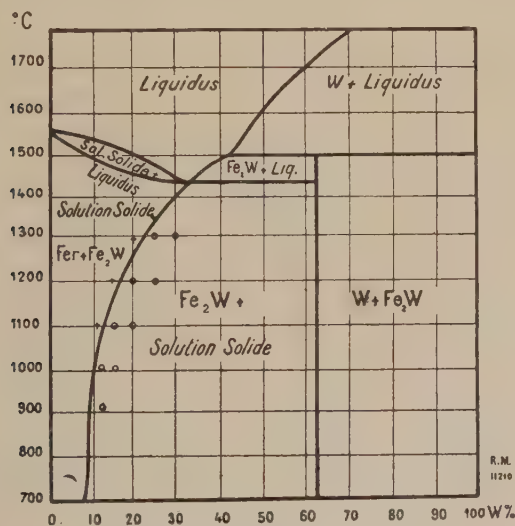


Fig. 77 bis. — Diagramme fer-tungstène.

gramme des alliages fer-tungstène exempts de carbone dû à MM. Kotaro Honda et Takejiro Murakami (2) (figure 77 bis). Ce diagramme est approximatif et a été établi à la suite d'une étude micro-

(1) Cémentation des alliages ferreux par le tungstène.

(2) Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ., 1918, 6, 235-283. — Tables des constantes. Vol. V, 1917-1922, p. 1822.

graphique, faite par les auteurs précités, sur une série de 21 alliages fer-tungstène contenant de 6 % à 90 % de tungstène.

Malgré le manque de précision rigoureuse dans la méthode d'établissement de ce diagramme, il n'en reste pas moins intéressant en ce qui concerne son interprétation au point de vue de la cémentation des alliages ferreux par le tungstène.

Ce diagramme comporte 3 zones :

a) De 0 % à 9 % de tungstène une zone de solution solide fer-combinaison fer-tungstène ($\text{Fe}-\text{Fe}^2\text{W}$).

b) De 9 % à 62,16 % de tungstène une zone de solution solide ($\text{Fe}-\text{Fe}^2\text{W}$) plus combinaison fer-tungstène (Fe^2W).

c) A 62,16 % de tungstène correspond une combinaison fer-tungstène, constituée par un tungsture de fer de formule Fe^2W .

d) De 62,16 % à 100 % de tungstène une zone de combinaison tungsture de fer plus tungstène.

On peut faire en outre la remarque suivante : à la température ordinaire 15 % de la combinaison Fe^2W se dissolvent dans le fer (9 % de tungstène), tandis qu'à la température de 1440° c'est 53 % de la combinaison qui entrent en solution (33 % de tungstène). Ce fait est très nettement mis en évidence par la ligne de transformation limitant la zone de solution solide, et dont la concavité, assez accentuée, est tournée vers le tungstène.

L'examen de ce diagramme nous permet donc de dire que la cémentation des alliages ferreux par le tungstène doit se manifester par une zone de solution solide ($\text{Fe}-\text{Fe}^{2}\text{W}$) et par une zone de solution solide plus combinaison (Fe^{2}W).

Les résultats de nos recherches opérées sans la connaissance d'aucun diagramme (chapitre II), montrent que nous sommes arrivés, par une voie différente, aux mêmes conclusions que MM. Honda et Murakami.

Nous avons, en effet, constaté que la cémentation des alliages ferreux par le tungstène se traduit par :

1° Une zone de solution solide plutôt étroite, dont l'épaisseur présente une tendance à se développer d'autant plus grande que la température de cémentation est plus élevée et que le temps de chauffage est plus important;

2° Une couche brillante externe dont l'aspect micrographique fait conclure à l'existence d'une combinaison; l'épaisseur de cette zone croît avec le temps et la température.

Nous avons également signalé que cette couche externe se divisait nettement en deux zones sous

l'action des réactifs acides (solutions alcooliques d'acide nitrique ou d'acide picrique (4 %), : 1) une zone externe assez attaquable, présentant souvent des chapelets granulaires analogues à des carbures; 2) une zone externe brillante et peu attaquable.

Nous retrouvons donc bien les zones prévues par l'examen du diagramme. L'étroitesse de la zone de solution solide y est très nette; quant aux deux zones de la couche brillante externe, nous pouvons dire maintenant que l'une est formée par de la solution solide plus combinaison (zone externe assez attaquable) et l'autre par de la combinaison pure ou presque pure (zone externe peu attaquable).

Nous devons également remarquer que dans le cas de nos expériences le carbone entre en jeu (formation probable de carbure, apparition d'eutectique dans le fer électrolytique) car toutes nos cémentations sont opérées dans une atmosphère d'oxyde de carbone.

Tout ce qui vient d'être dit confirme donc bien nos conclusions relatives à la cémentation des alliages ferreux par le tungstène exposés à chapitre II.

ERRATA AU CHAPITRE II.

Page :	Au lieu de :	Lire :
46, fig. 76.	Corrosion par les acides.	Influence de la température.
48, fig. 77.	Influence de la température.	Corrosion par les acides.

Nouvelles recherches sur la cémentation des alliages ferreux par le chrome et par le tungstène



Dans les chapitres précédents nous avons déjà décrit quelques propriétés relatives aux alliages ferreux cimentés par le chrome et par le tungstène. Reprenant ces premiers travaux nous avons cherché des méthodes susceptibles de donner des indications plus précises sur les caractéristiques des couches superficielles obtenus par cémentation métallique. Nous allons les décrire dans ce chapitre en indiquant les résultats obtenus relatifs au chrome et au tungstène. Pour les autres métaux considérés au cours de cette thèse, les procédés expérimentaux restant les mêmes, nous renverrons, pour leur description, au présent chapitre.

Les propriétés étudiées sont les suivantes :

1° *La dureté superficielle du métal cimenté.*

a) Brut de cémentation.

b) Après trempe.

2° *La résistance aux actions oxydantes à haute température.*

3° *La facilité de polissage.*

4° *La résistance à la corrosion par l'eau.*

5° *La résistance à la corrosion par quelques solutions acides.*

1° DURETÉ SUPERFICIELLE.

a) Brut de cémentation.

La dureté superficielle des couches cimentées est une propriété extrêmement délicate à caractériser.

Dans le plus grand nombre des cas, la méthode Brinell ne peut être appliquée surtout quand il s'agit de couches minces et fragiles : l'écaillage fausse complètement les résultats.

Le scléromètre qui procède par rayure donne des indications difficiles à interpréter. Quant au scléroscope, qui utilise le rebondissement, il ne fournit que des chiffres assez vagues, ne permettant pas une classification précise des produits présentant seulement de petites différences de dureté superficielle.

Laissant volontairement de côté plusieurs autres procédés très précis mais demandant encore une certaine mise au point (1) (méthodes pendulaires, méthode optique) nous avons employé pour nos mesures un appareil américain, connu sous le nom de « machine de Rockwell » (2).

Cet appareil, très peu répandu en France, repose sur le principe suivant : la dureté Rockwell est caractérisée par la pénétration plus ou moins grande sous charge statique déterminée, d'une bille d'acier dur de 1/16 de pouce de diamètre (1mm. 59) employé pour les métaux tendres ou d'un cône de diamant de Brésil de 120° d'angle au sommet utilisé pour les métaux durs.

L'opération de la mesure de la dureté, d'ailleurs très courte (8 à 10 secondes environ), se fait en deux temps. Au moyen d'un support à vis, on amène l'échantillon en contact avec le pénétrateur. A ce moment la pénétration commence par application d'une faible charge, donnée par un

(1) Pendule Herbert. Revue de Métallurgie, 1925, n° 4 : M. R. Mouillac (p. 233), MM. L. Guillet et J. Galibourg (p. 238), M. P. Nicoleau (p. 245), M. P. Le Rolland (pendule de dureté) et M. R. Esnault Pelterie (dureté hertzienne) Revue de Métallurgie, 1926, n° 10.

(2) M. Nicollet, « La mesure de la dureté par la machine de Rockwell ». Revue de Métallurgie, 1926, n° 10.

ressort (charge initiale toujours égale à 10 kilos, quelle que soit la nature du pénétrateur). On déclanche alors au moyen d'un bouton, un système de leviers et de masses variables, qui font supporter au métal une seconde charge, cette fois beaucoup plus importante (charge finale égale à 150 kilos pour le diamant et à 100 kilos pour la bille). Un comparateur, portant deux graduations (B pour la bille et C pour le diamant) permet l'évaluation de la dureté Rockwell du métal par lecture directe.

Des tableaux de correspondances indiquent la dureté Brinell se rapportant au chiffre lu sur le cadran de l'appareil (1).

Afin d'avoir des résultats certains, nous avons opéré de la manière suivante : après avoir cimenté des cylindres d'acier doux par du ferro-chrome et du ferro-tungstène dans des conditions telles qu'en ait une couche suffisamment épaisse (2) nous avons soigneusement poli une des bases de ces échantillons, puis sur chacun d'eux nous avons fait les mesures suivantes :

a) *Dureté Rockwell* : cette détermination a été faite dans les conditions indiquées ci-dessus.

b) *Empreinte du cône de diamant* : dans ce cas nous avons encore utilisé la machine Rockwell, mais nous avons appliqué une autre méthode. Nous servant du cône de diamant, nous avons fait une série d'empreintes sous la charge initiale et constante de 10 kilos donnée par le ressort. Nous avons ainsi obtenu une série d'empreintes extrêmement petites, dont nous avons déterminé les

(1) Cette « dureté Brinell » déduite de la « dureté Rockwell » figure sur tous nos tableaux de dureté.

(2) 1200°-15 heures pour le chrome, 1100°-15 heures pour le tungstène.

diamètres au microscope, à l'aide d'un oculaire micrométrique étalonné en 1/100 de millimètre.

c) *Dureté scléroskopique* : comme complément d'essai nous avons pris également sur chaque échantillon la dureté scléroskopique.

Nous avons obtenu ainsi des chiffres se correspondant très bien et permettant de donner une classification très nette des différents échantillons essayés.

Les résultats ainsi obtenus pour le chrome et le tungstène sont résumés dans le tableau I. A noter que chaque chiffre représente la moyenne de plusieurs déterminations successives. Comme terme de comparaison nous indiquons les caractéristiques obtenues dans des conditions identiques sur des échantillons d'acier ordinaire eutectoïde (C=0,80), d'acier ordinaire demi-dur (C=0,35), d'acier ordinaire de cémentation (C=0,15).

b) Après trempe.

Après avoir trempé les échantillons cimentés à 875°, l'acier dur à 800° et l'acier demi-dur à 850°, à l'eau, nous avons exécuté les mêmes déterminations que précédemment en les complétant par un examen micrographique.

Ces nouveaux résultats sont indiqués au tableau I.

CONCLUSIONS.

Les résultats exposés dans le tableau I montrent que les différents essais de dureté opérés permettent une classification très nette des échantillons considérés : on peut donc tirer les conclusions suivantes :

a) *Echantillons cimentés et non trempés.*

Les cémentations de l'acier doux par le chrome et par le tungstène ne semblent pas beaucoup

Tableau I. — Dureté.

Métaux employés comme ciment et aciers témoins	Brut de cémentation						Trempe					
	Diamètre d'embr. en 1/100 m/m sous 10 k. (Diamant)	Dureté Rockwell		Dureté Scléro- scopique	Dureté Brinell		Diamètre d'embr. en 1/100 m/m sous 10 k. (Diamant)	Dureté Rockwell		Dureté Scléro- scopique	Dureté Brinell	
		B (Bille) 100 k.	C (Dia- mant) 150 k.		3.000 k-10 m/m			B (Bille) 100 k.	C (Dia- mant) 150 k.		3.000 k-10 m/m	
					d	Δ					d	Δ
Acier dur (0,85) ..	18,5	> B 100	C-27	35-40	3,96	234	11	> B 100	C-65	80-85	2,40	653
Acier 1/2 dur (0,35)	24	> B 100	C-22	20-25	4,20	207	15	> B 100	C-54	70-75	2,75	495
Chromé.....	28,5	B-73	»	»	5,15	134	18,5	> B 100	C-38	40-45	3,45	311
Acier doux (0,15) ..	28,5	B-70	»	»	5,25	128	»	»	»	»	»	»
Tungstène	31,5	B-65	»	»	5,50	116	27	B-84	C-9	20-25	4,80	181

Tableau II. — Résistance à l'oxydation à haute température (Acier doux)

Temps de chauffage en heures	800°				900°				1000°			
	P = 7,450				P = 7,4668				P = 7,5783			
	P'	P'—P	α	Observations	P'	P'—P	α	Observations	P'	P'—P	α	Observations
1	7,489	39,0	11,1	traces d'écaillage	7,5415	77,4	21,2	écaillé	7,703	124,7	35,4	écaillage et boursoufflement
1,30	7,494	44,0	12,5	—	7,5634	96,6	27,5	—	7,741	162,7	46,2	—
2,30	7,4985	48,5	13,7	un peu écaillé	7,5876	120,8	34,3	—	7,786	207,7	59,0	—
3,30	7,5022	52,2	14,8	—	7,6086	141,8	40,2	très écaillé	7,821	242,7	68,9	—
5	7,5133	63,3	18,0	—	7,6291	162,3	46,0	—	7,862	283,7	80,6	écaillage et boursoufflement très prononcés
7	7,528	78,0	22,1	très écaillé	7,6589	192,1	54,5	—	7,917	338,7	96,2	—
10	7,5435	93,5	26,5	—	7,6799	213,1	60,5	—	7,9935	415,2	117,9	—
15	7,5575	107,5	30,5	—	7,7092	242,4	68,8	aspect noir	8,075	496,7	141,1	—
25	7,588	138,0	39,2	—	7,4844	281,6	80,0	—	8,1702	591,9	168,1	—
30	7,614	164,0	46,6	—	7,7790	312,2	88,6	très écaillé	8,2117	633,4	179,9	—

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P = Poids initial en grammes.
 P' = Poids après chauffage en grammes.
 P' — P = Augmentation de poids en milligrammes (poids d'oxygène fixé).
 $\alpha = \frac{(P' - P) \text{ mmg.}}{S \text{ cm}^2} = \text{Indice d'oxydation.}$

influer sur sa dureté superficielle. Dans son mémoire sur la « Chromisation », M. F.-C. Kelley signalait déjà ce fait; nos essais l'ont confirmé.

Très inférieure à la dureté de l'acier dur et de l'acier demi-dur la dureté de la couche cimentée obtenue par cémentation par le chrome est très légèrement supérieure à celle de l'acier doux.

Dans le cas de la cémentation au tungstène la dureté superficielle est inférieure à celle de l'acier doux.

b) Echantillons cimentés trempés.

Bien que restant très inférieure à la dureté de l'acier dur et de l'acier demi-dur trempés, la dureté

Tableau III. — Résistance à l'oxydation à haute température (Chrome)

Temps de chauffage en heures	800°				900°				1000°			
	P = 7,9087				P = 7,6808				P = 7,8135			
	P'	P'—P	α	Observations	P'	P'—P	α	Observations	P'	P'—P	α	Observations
1	7,9185	9,8	2,8	Gris noir	7,708	27,2	7,7	Gris noir	7,845	31,5	8,9	Gris noir
1,30	7,920	11,3	3,2	—	7,713	32,2	9,1	—	7,874	60,5	17,2	—
2,30	7,9215	12,8	3,6	—	7,720	39,2	11,1	—	7,911	97,5	27,7	Un peu boursoufflé
3,30	7,9245	15,8	4,5	—	7,7285	47,7	13,5	—	7,940	126,5	35,9	—
5	7,9285	19,8	5,6	—	7,7385	57,7	16,4	—	7,981	167,5	47,5	Traces d'écaillage
7	7,933	24,3	6,9	—	7,749	68,2	19,4	—	8,033	219,5	62,3	—
10	7,9375	28,8	8,1	—	7,7575	76,7	21,8	—	8,1025	289,0	82,1	—
15	7,9425	33,8	9,6	Gris noir très légères traces d'écaillage	7,778	98,0	27,8	Gris noir moiré légères traces d'écaillage	8,190	376,5	106,9	Un peu écaillé
25	7,9545	45,8	13,0	—	7,8003	119,5	33,9	—	8,280	466,5	132,5	Boursoufflement assez prononcé et écaillage
30	7,9705	61,8	17,6	—	7,817	136,2	38,6	—	8,3218	508,3	144,4	—

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P = Poids initial en grammes.
 P' = Poids après chauffage en grammes.
 P' — P = Augmentation du poids en milligrammes (poids d'oxygène fixé).
 $\alpha = \frac{(P' - P) \text{ mmg.}}{S \text{ cm}^2} = \text{Indice d'oxydation.}$

Tableau IV. — Résistance à l'oxydation à haute température (Tungstène)

Temps de chauffage en heures	800°				900°				1000°			
	P = 7,8885				P = 7,7115				P = 8,0077			
	P'	P' - P	α	Observations	P'	P' - P	α	Observations	P'	P' - P	α	Observations
1	7,9039	15,4	4,4	Gris brillant	7,7420	30,5	8,5	Gris mat	8,1257	118,0	33,5	Noir brillant oxydé
1,30	7,9140	25,5	7,2	—	7,7560	44,5	12,6	—	8,1549	147,2	41,8	—
2,30	7,9501	61,6	17,5	—	7,7944	82,9	23,5	Traces d'écaillage	8,1904	182,7	51,9	Traces d'écaillage
3,30	7,9601	72,3	20,5	—	7,8238	112,3	31,9	—	8,4219	211,3	60,0	—
5	7,970	81,5	23,1	—	7,8540	142,5	40,5	—	8,3555	247,8	70,4	Ecaillé
7	7,9775	89,0	25,7	Traces d'écaillage	7,8885	177,0	50,3	—	8,2966	288,9	82,1	—
10	7,9890	100,5	28,5	—	7,9301	218,6	62,1	—	8,3664	358,7	101,9	—
15	8,002	111,7	31,7	—	7,9868	275,3	78,2	Ecaillé	8,496	488,3	138,7	—
25	8,0155	127,0	36,0	Légèrement écaillé	8,0635	352,0	100,0	—	8,6715	663,8	190,0	L'écaillage est assez accentué
30	8,0400	151,5	43,0	—	8,0987	387,2	110,0	—	8,7971	789,4	224,2	—

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P = Poids initial en grammes.
 P' = Poids après chauffage en grammes.
 P' - P = Augmentation de poids en milligrammes (poids d'oxygène fixé).
 $\alpha = \frac{(P' - P) \text{ mmg.}}{S \text{ cm}^2} = \text{Indice d'oxydation.}$

superficielle de l'acier doux cimenté par le chrome augmente par trempe. L'examen micrographique a permis de constater en effet la présence de fines aiguilles, analogues à de la martensite, situées dans la zone où se trouve la bande d'eutectique (brut de cimentation).

Quant au tungstène, la dureté ne varie sensiblement pas : le microscope montre d'ailleurs que la couche cimentée ne prend pas la trempe.

II. — RÉSISTANCE AUX ACTIONS OXYDANTES

A HAUTE TEMPÉRATURE.

Dans les précédents chapitres nous avons exposé le procédé employé pour caractériser cette propriété. Méthode purement qualitative, nous constatons la formation plus ou moins rapide de l'oxyde à la surface d'échantillons d'acier doux cimentés et non cimentés, placés côte à côte sur la sole d'un four à gaz réglé en atmosphère oxydante.

Il est inutile d'insister sur l'imprécision de cet essai ; le coefficient d'appréciation personnelle y joue un très grand rôle et on ne peut en déduire aucun résultat numérique. Pour ces raisons et devant le nombre assez important d'expériences à réaliser, nous avons résolu d'adopter une méthode précise permettant, comme nous l'avons fait pour la dureté, d'opérer un classement des échantillons cimentés.

Dans un intéressant mémoire sur « l'oxydation des métaux et alliages à haute température », MM. Yukatiro Utida et Makoto Saido décrivent toute

une série d'essais opérés sur des fils de compositions différentes (1). L'étude consistait à oxyder à haute température l'alliage considéré et à mesurer les augmentations de poids à l'aide d'une balance dessinée par le professeur Honda et décrite par Endo. L'échantillon sous forme d'un fil enroulé était placé dans un vaisseau en alumine suspendu au fléau de la balance et placé dans un four électrique à résistance à axe vertical. L'oxydation était évaluée en mesurant l'augmentation de poids de l'échantillon. La température de l'échantillon était mesurée par un couple. Les lectures se faisaient en millimètres sur le cadran de la balance, préalablement étalonnée. Les essais ont porté sur le fer pur, le nickel, le cuivre, l'aluminium, la corde à piano et différents alliages nickel-chrome. Les résultats obtenus ont permis une classification nette et l'établissement de courbes d'oxydation tout à fait intéressantes. Sans employer le dispositif relativement compliqué de la balance de Honda, nous avons appliqué pour nos essais un principe de détermination un peu semblable. Les échantillons d'acier doux cimentés, placés dans des coupelles en porcelaine, étaient disposés dans un four électrique à résistance. A des intervalles de temps déterminés les échantillons étaient pesés avec soin, afin de déterminer l'augmentation de poids. La température était mesurée au moyen de deux cou-

(1) « Science Reports of the Tohoku Imperial University », XIII, 1925, et Revue de Métallurgie. Extrait, page 223, n° 5, 1925.

VARIATION DE L'INDICE D'OXYDATION α

a) en fonction de la température.

b) en fonction du temps.

Fig.
78.

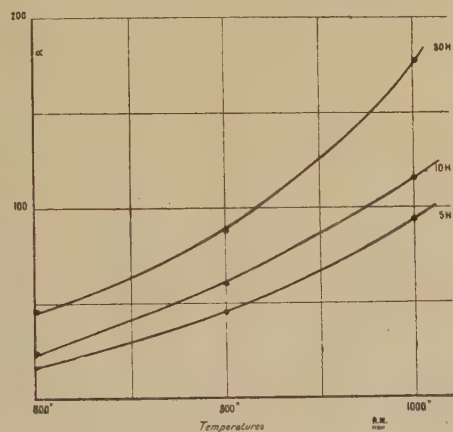


Fig.
79.

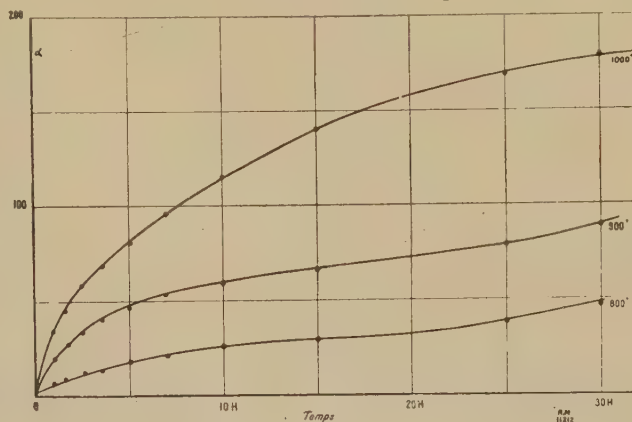


Fig.
80.

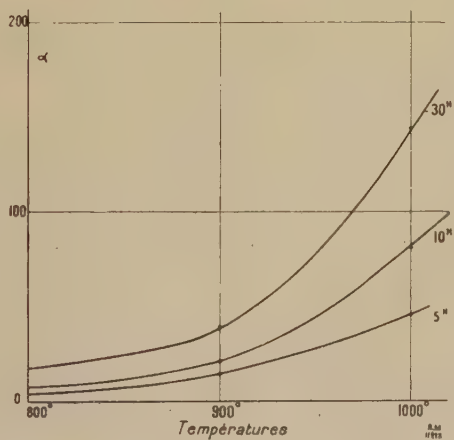


Fig.
81.

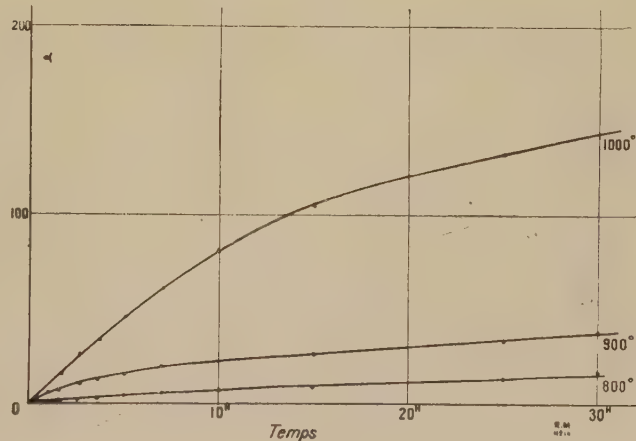


Fig.
82.

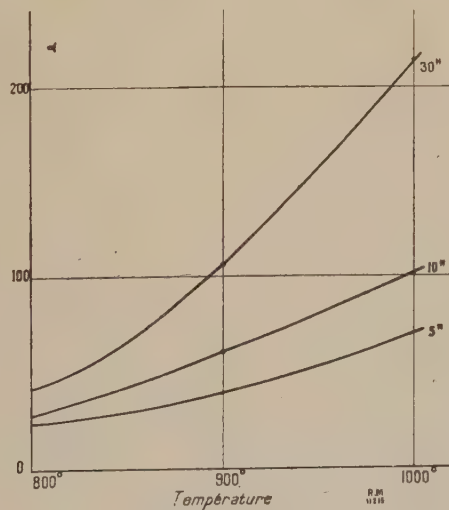
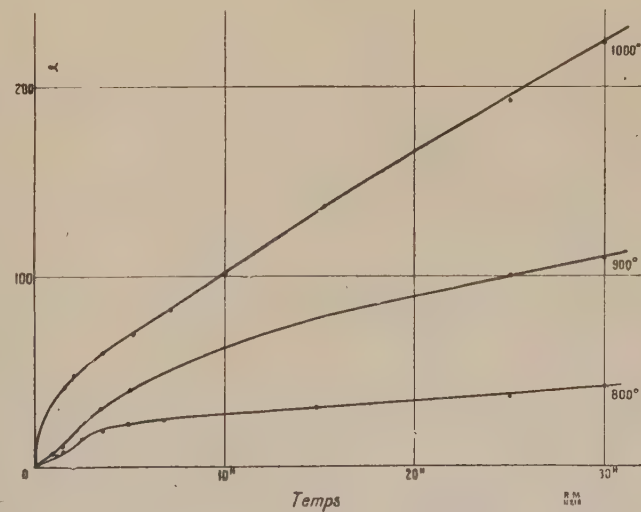


Fig.
83.



ples. A noter que tous les échantillons se présentaient sous forme de cylindres ayant les mêmes dimensions. Chaque échantillon cimenté a subi une chauffe de 30 heures aux températures suivantes : 800°, 900° et 1.000°. Toutes les expériences étaient faites en double ; les chiffres indiqués sont donc la moyenne des deux résultats obtenus, résultats concordant d'ailleurs parfaitement. Comme terme de comparaison, nous avons exécuté les mêmes essais sur de l'acier doux non cimenté.

Les résultats obtenus sont contenus dans les tableaux II, III et IV et dans les courbes des figures 78, 79, 80, 81, 82, 83.

CONCLUSIONS.

Si nous rapportons l'augmentation de poids au centimètre carré de surface de l'échantillon, nous obtenons le nombre de milligrammes d'oxygène fixé par unité de surface ; c'est l'indice d'oxydation, que nous appelons α dans nos tableaux de résultats. On caractérise ainsi très nettement l'oxydation des couches cimentées et le classement se fait encore très facilement au point de vue de cette propriété.

Dans le cas présent nous pouvons énoncer les conclusions suivantes :

1° La cémentation par le chrome (1.200°-10 heures) de l'acier doux retarde beaucoup l'oxydation à haute température, même après 30 heures de chauffage. Toutes choses égales d'ailleurs l'indice α est environ 2 à 2,5 fois moindre si l'acier doux a subi la cémentation par le chrome cela pour des températures d'oxydation de 800° et 900°. A 1.000° la valeur de α se trouve encore abaissée d'une façon très notable du fait de la cémentation.

2° La cémentation par le tungstène (1.100°-10 heures) n'est pas aussi intéressante que celle par le chrome. Au cours des premières heures de chauffage l'oxydation est faible et la valeur de α reste inférieure à celle trouvée pour l'acier doux non cimenté, mais on constate bientôt un brusque écaillage de la couche externe ; alors l'oxydation devient beaucoup plus rapide et l'indice α devient un peu supérieure à l'indice α de l'acier doux non cimenté. Ce phénomène du brusque écaillage de la pellicule externe avait déjà été noté au chapitre précédent dans nos premières déterminations qualitatives.

III. — FACILITÉ DE POLISSAGE.

Sur des barreaux d'acier doux cimentés respectivement par du chrome ou du tungstène nous avons opéré un polissage en utilisant pour cela une meule de buffle et de la pâte à polir (procédé em-

ployé en nickelage par exemple). Nous avons constaté les points suivants :

1° Le poli spéculaire est acquis très facilement.

2° L'aspect du poli est très beau : beaucoup plus blanc, que le poli obtenu après nickelage d'un barreau d'acier doux (le nickel paraît jaune à côté du chrome et du tungstène) ; il est également beaucoup plus clair que celui d'un barreau d'acier poli directement (l'acier poli présente des reflets très noirs).

3° Exposé à l'air le poli semble peu altérable si on le compare à celui obtenu par nickelage, qui se ternit beaucoup plus facilement, et à celui de l'acier qui disparaît assez rapidement en se piquant de rouille. Cette facilité de polissage et la résistance de ce poli au contact de l'air constitue donc une propriété intéressante de la « Chromisation » et de la cémentation par le tungstène.

IV. — CORROSION PAR L'EAU ET PAR LES ACIDES.

Nous avons étudié dans les chapitres précédents la corrosion de l'acier cimenté par le chrome et par le tungstène par :

1° L'acide chlorhydrique à 50 %.

2° L'acide sulfurique à 33° B.

3° L'acide nitrique à 18° B.

Nous avons cru bon d'ajouter un autre essai en employant l'eau comme agent de corrosion : c'est l'essai « d'enrouillement ».

Comme on le sait, la corrosion est une propriété extrêmement délicate à caractériser, de nombreux travaux ont été faits à ce sujet d'ailleurs ; parmi ceux-ci on peut citer un mémoire récent dû à M. R. Girard sur « la corrosion et l'enrouillement de la fonte et de l'acier » (1), qui constitue une intéressante contribution à cette question. Dans nos présentes recherches nous ne pouvions songer à employer des méthodes qui nous auraient entraîné à une étude trop longue et trop importante. Nous avons donc opéré comme suit : les échantillons soumis à la corrosion étaient constitués par des cylindres d'acier doux cimentés par différents métaux, cylindres dont les dimensions étaient déterminées avec précision.

Par la méthode de la double pesée de Borda on se rend facilement compte de la perte de poids à des intervalles de temps déterminés. Cette perte de poids exprimée en milligrammes et rapportée au centimètre carré de surface, constitue un indice p capable de caractériser l'intensité de la corrosion et par conséquent de se faire une idée sur l'efficacité de la protection obtenue par les

(1) Revue de Métallurgie. Mémoires, page 361, n° 6, 1926,

Tableau V. — Corrosion par l'eau et les acides (Acier doux)

Eau P' = 4,031 S = 3,56				Acide Chlorhydrique (50 %) P' = 4,0379 S = 3,59				Acide Sulfurique (33° B) P' = 3,9945 S = 3,55				Acide Nitrique (18° B) P' = 4,9328 S = 3,52			
Temps	P"	P' - P"	p	Temps	P"	P' - P"	p	Temps	P"	P' - P"	p	Temps	P"	P' - P"	p
3 jours	4,0305	0,5	0,15	5'	4,0368	1,1	0,3	15'	3,9893	5,2	1,4				
15 »	4,028	3,0	0,80	30'	4,0318	6,1	1,7	1 heure	3,9716	22,9	6,4				
24 »	4,026	5,0	1,4	1 heure	4,0297	8,2	2,3	2 »	3,9667	28,8	8,1				
35 »	4,0237	7,3	2,05	2 »	4,0244	13,5	3,8	5 »	3,9504	44,1	12,4				
46 »	4,0215	9,5	2,6	5 »	3,9936	44,3	12,3	10 »	3,9142	80,3	22,6				
59 »	4,018	13,0	3,6	10 »	3,9521	85,8	23,9	1 jour	3,8256	168,9	47,5	5'	3,9697	963,1	273,6
				1 jour	3,9190	118,9	33,3	2 »	3,7236	270,9	76,3	15'	3,6871	1245,7	353,9
				2 »	3,7922	245,7	68,4	3 »	3,5709	423,6	119,3	45'	2,1316	2801,2	795,8
				3 »	3,6295	408,4	113,7	5 »	3,5446	449,9	126,7				
				5 »	3,2997	738,2	205,6	13 »	3,2926	701,9	197,7				
				7 »	2,8325	1205,4	335,7	20 »	3,1319	862,6	242,0				
				12 »	1,4146	2623,3	730,7	24 »	3,0518	942,7	265,5				

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P' = Poids initial en grammes.
 P" = Poids après corrosion en grammes.
 P' - P" = Perte de poids après corrosion en milligrammes.
 $p = \frac{(P' - P'') \text{ mmg.}}{S \text{ cm}^2}$ = Indice de corrosion.

différentes cémentations métalliques considérées.

Pour l'essai d'enrouillement, avant chaque pesée, les échantillons étaient soigneusement lavés à l'eau distillée et brossés afin de les débarrasser de l'oxyde pulvérulent et non adhérent formé en surface.

Comme point de comparaison, nous avons opéré ces essais sur des échantillons d'acier doux de cémentation recuits mais non cémentés.

Nous sommes arrivés aux résultats suivants, résultats qui ne se trouvent pas exprimés sous cette forme dans les chapitres I et II.

Tableau VI. — Corrosion par l'eau et les acides (Chrome)

Eau P' = 4,031 S = 3,60				Acide Chlorhydrique (50 %) P' = 3,9125 S = 3,59				Acide Sulfurique (33° B) P' = 4,020 S = 3,75				Acide Nitrique (18° B) P' = 4,007 S = 3,63			
Temps	P"	P' - P"	p	Temps	P"	P' - P"	p	Temps	P"	P' - P"	p	Temps	P"	P' - P"	p
3 jours	4,0302	0,8	0,2	5'	3,9106	1,9	0,5	15'	3,9618	58,2	15,5	5'	4,0034	3,6	0,9
15 »	4,0299	1,1	0,3	30'	3,9013	11,2	3,1	1 heure	3,9221	97,9	26,1	30'	4,0014	5,6	1,5
24 »	4,0290	2,0	0,5	1 heure	3,8924	20,1	5,6	2 »	3,8776	142,4	37,9	45'	3,9998	7,2	1,9
35 »	4,0284	2,6	0,7	2 »	3,8712	41,3	11,5	5 »	3,7752	244,8	65,2	1 heure	3,9992	7,8	2,1
46 »	4,0279	3,1	0,8	5 »	3,8581	54,4	15,1	10 »	3,7096	310,4	82,8	3 »	3,9988	8,2	2,2
59 »	4,0271	3,9	1,1	10 »	3,8030	109,5	30,5	1 jour	3,5984	420,6	112,1	5 »	3,9988	8,2	2,2
				1 jour	3,6251	287,4	82	2 »	3,5686	451,4	120,3	1 jour	3,9979	9,1	2,5
				2 »	3,5547	357,8	99,6	3 »	3,4084	611,6	163,1	2 »	3,9971	9,9	2,7
				3 »	3,5111	401,4	111,8	5 »	3,1153	904,7	241,2	3 »	3,9952	11,8	3,2
				5 »	3,4162	496,3	138,2	13 »	2,7409	1279,1	349,1	10 »	3,9897	17,3	4,7
				7 »	3,3309	581,6	162	20 »	2,5919	1428,1	380,8	1 mois	3,9849	22,1	6,1
				12 »	3,0467	865,8	241,7					4 »	3,9773	29,7	8,1
				23 »	2,1938	1718,7	478,7					13 »	3,9666	40,4	11,1
												18 »	3,9558	41,2	11,3

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P' = Poids initial en grammes.
 P" = Poids après corrosion en grammes.
 P' - P" = Perte de poids après corrosion en milligrammes.
 $p = \frac{(P' - P'') \text{ mmg.}}{S \text{ cm}^2}$ = Indice de corrosion.

1. — *Acier doux cimenté par le chrome* (1.200°-15 heures). (Voir Tableau VI).

a) Enrouillement.

Comme on s'en rend facilement compte après examen des chiffres des tableaux V et VI, la chromisation retarde très notablement la formation de la rouille. Sur l'acier doux non cimenté l'enrouillement se fait environ trois fois plus vite.

b) Corrosion par les acides.

De nouvelles déterminations ont confirmé les résultats exprimés précédemment à savoir que :

1. — L'attaquabilité par l'acide chlorhydrique (50 %) et surtout par l'acide sulfurique (33°B) est importante bien que cependant inférieure à celle de l'acier doux non cimenté par l'acide chlorhydrique. Le chrome constitue donc, malgré tout, une légère protection contre cet acide.

2. — La corrosion par l'acide nitrique (18°B) est particulièrement intéressante : on peut dire en effet que tandis que l'acier doux non cimenté est extrêmement attaqué (795 mmg. 8 au cm² au bout de 45') l'acier chromisé ne l'est pratiquement pas; au bout de 18 mois la corrosion se traduit seulement par une perte de 11 mmg. 3 par cm² de surface.

2. — *Acier doux cimenté par le tungstène* (1.100°-15 h.). (Voir tableau VII).

a) Enrouillement.

Nos premières expériences qualitatives, exposées au chapitre III nous faisaient prévoir un retard assez important au point de vue enrouillement du fait de la cémentation au tungstène : nos déterminations numériques ont mis nettement en évidence, que l'acier doux cimenté rouillait moins que l'acier non cimenté, mais ce retard n'est pas si conséquent que nous le supposions tout d'abord.

b) Corrosion par les acides.

La comparaison des tableaux V et VII met en évidence des résultats qui confirment ceux déjà exposés au précédent chapitre, à savoir que :

1° La corrosion par l'acide chlorhydrique (50 %) et surtout par l'acide sulfurique (33°B) est notablement diminuée du fait de la cémentation par le tungstène.

2° La corrosion par l'acide nitrique (18°B) est par contre importante bien, que malgré tout elle reste inférieure à celle de l'acier doux non-cimenté.

Les conclusions générales faites au sujet de la cémentation des alliages ferreux cimentés par le chrome et par le tungstène restent donc les mêmes que celles déjà énoncées à la fin des chapitres I et II.

Tableau VII. — Corrosion par l'eau et les acides (Tungstène)

Eau P' = 3,7915 S = 3,58				Acide Chlorhydrique (50 %) P' = 3,8845 S = 3,51				Acide Sulfurique (33° B) P' = 3,8715 S = 3,51				Acide Nitrique (18° B) P' = 3,899 S = 3,52			
Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p
3 jours	3,7912	0,35	0,1	30'	3,8793	5,2	1,4	30'	3,8654	6,1	1,7	5'	3,6155	283,5	80,5
15 »	3,7898	1,8	0,5	1 heure	3,8760	8,5	2,4	1 heure	3,8620	9,5	2,7	15'	3,3734	525,6	149,3
24 »	3,7870	3,6	1,0	2 »	3,8720	12,5	3,5	2 »	3,8590	12,5	3,5	30'	2,9969	902,1	256,2
35 »	3,7851	6,4	1,8	5 »	3,8710	13,5	3,8	5 »	3,8570	14,5	4,1	45'	2,5789	1320,1	375,0
46 »	3,7837	7,9	2,2	10 »	3,8645	20,0	5,7	10 »	3,8504	21,1	6,01	1 heure	2,131	1768,0	502,2
59 »	3,7815	10,0	2,8	1 jour	3,8495	35,0	9,9	1 jour	3,8335	38,0	10,8				
				2 »	3,7890	65,5	27,2	2 »	3,7917	79,8	22,7				
				5 »	3,5605	315,0	89,7	5 »	3,7624	110,0	31,3				
				6 »	3,4980	446,5	127,2	6 »	3,7365	135,0	38,5				
				8 »	3,1866	668,5	199	8 »	3,6961	175,4	49,9				
				10 »	2,6915	1193,0	339,9	10 »	3,6775	194,0	55,1				
								20 »	3,6085	263,0	74,9				
								1 mois	3,5549	316,6	90,2				
								2 »	3,0901	781,4	222,6				
								4 »	2,9735	898,0	255,8				

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P' = Poids initial en grammes.
 P'' = Poids après corrosion en grammes.
 P' - P'' = Perte de poids après corrosion en milligrammes.
 $p = \frac{(P' - P'') \text{ mmg.}}{S \text{ cm}^2}$ = Indice de corrosion.

Cémentation des alliages ferreux par le molybdène ⁽¹⁾

AVANT-PROPOS.

Dans les premiers chapitres de ce travail nous avons exposé d'une façon très détaillée le plan qui a guidé nos recherches ainsi que le mode opératoire qui nous a servi à réaliser nos diffusions. Nous n'y reviendrons pas ; nous dirons seulement que pour la présente étude, ainsi que pour celles qui vont suivre, nous avons observé le même ordre dans nos déterminations et le même procédé expérimental, d'ailleurs résumé dans le schéma de la figure 84.

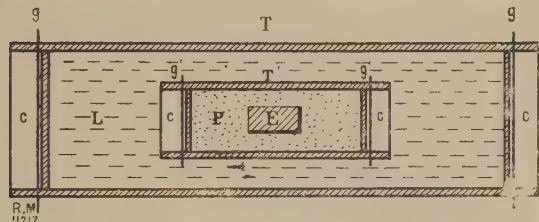


Fig. 84. — Dispositif de cémentation.
T, tube extérieur. — T', tube intérieur. — C, C, rondelles de fermeture. — g, g', goupilles. — L, limaille de fonte.
— P, poudre-cément. — E, échantillon à cémenter.

Comme précédemment nous avons constaté l'avantage de ce mode opératoire. L'atmosphère étant réductrice à l'intérieur du tube T' on n'a pas à craindre ni l'oxydation du ciment ni celle de l'échantillon à cémenter. Il est à noter cependant que nous avons toujours opéré dans un four à moufle d'un type industriel, c'est-à-dire un four à atmosphère essentiellement oxydante. L'écaillage produit sur la partie externe du tube T en était la preuve.

Les températures étaient mesurées au moyen d'un couple thermo-électrique Platine-Platine-Rhodié soigneusement étalonné et très fréquemment vérifié.

Comme ciment nous avons pris du ferro-molybdène très finement pulvérisé.

Il est intéressant de noter dès maintenant, que même pour une température élevée de cémentation (1.100°) la poudre de ferro-molybdène ne présente pas de traces d'oxydation après expérience : elle a un aspect brillant, n'est pas du tout agglomérée et n'adhère aucunement à la surface des pièces. Le ferro-tungstène et surtout le ferro-chrome ne présentaient pas ces avantages.

1° ETUDE THÉORIQUE DES PRINCIPAUX FACTEURS.

Diagramme fer-molybdène. — Ce diagramme est donné par la figure 85. Il est relativement simple et comprend les zones suivantes :

a) Jusqu'à 28 % de Molybdène (en poids) on a une solution solide de molybdène dans le fer.

b) De 28 % à 53 % de molybdène, la solution solide coexiste avec une combinaison définie dont la formule serait Fe^3Mo^2 et qui correspondrait à 53 % de molybdène.

c) De 53 % à 81 % la combinaison existe, mais cette fois avec la solution solide du fer dans le molybdène.

d) A partir de 81 %, la solution solide fer-molybdène subsiste seule.

Ce diagramme ne comportant aucune ligne de transformation dans le solide, on peut donc dire que les phases ci-dessus existeront aussi bien à basse température qu'à haute température (jusqu'à 1.410° environ).

Au point de vue qui nous occupe, on se trouve dans un cas présentant quelques analogies avec la « calorisation » en ce sens que du côté du fer existe une « solution d'accrochage » présentant toute garantie de solidité. La zone venant après comporte une certaine proportion de combinaison : elle constituera donc dans la cémentation une cou-

(1) C. R., t. 182, p. 1152, 1926,

che dure et fragile, surtout si elle tend vers Fe^3Mo^2 pure.

L'examen du digramme permet donc de prévoir *a priori* que la cémentation du fer par le molybdène se traduira de la façon suivante :

1° Une première couche de solution solide molybdène-fer partant du fer ou de l'acier, selon le cas, c'est la « couche d'accrochage ».

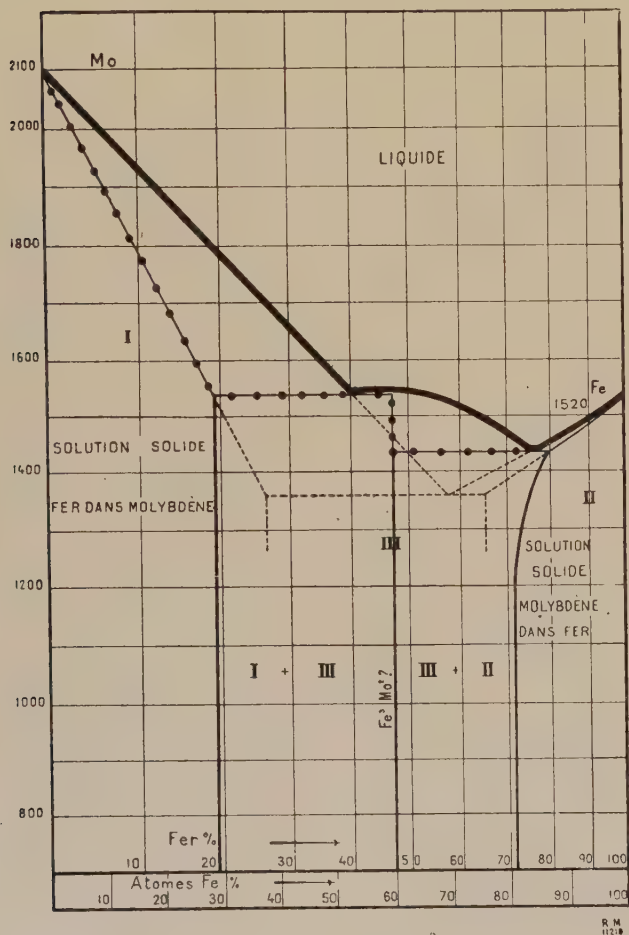


Fig. 85. — Diagramme fer-molybdène.

2° Une seconde couche plus dure et surtout plus fragile, risquant de s'écailler facilement, comportant une plus ou moins grande quantité de combinaison Fe^3Mo^2 .

Nous verrons, par ce qui suit, que la théorie s'accorde très sensiblement avec les résultats expérimentaux.

A. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Nous avons opéré une série de cémentations d'une durée constante de 2 h. 30, 5 heures, 10 heures, aux températures suivantes : 800°, 900°, 1.000°, 1.100°, 1.200°. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, même à 1.200°, nous n'avons jamais constaté ni l'agglomération du ciment lui-même, ni son adhérence à la surface des pièces.

Le ciment constitué par du ferro-molybdène finement pulvérisé avait pour composition :

$$\text{C} = 1,86 \% ; \text{Mo} = 71,85 \%$$

Pour l'étude de ce facteur, nous avons employé un acier ordinaire de cémentation $\text{C} = 0,15 \%$ se

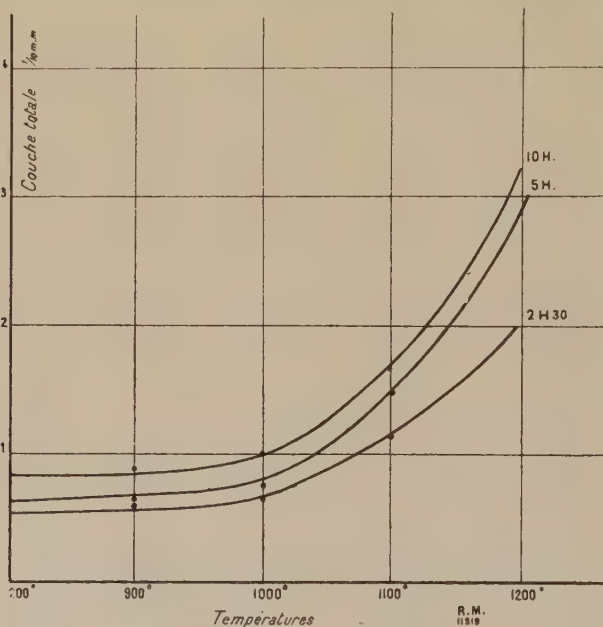


Fig. 86. — Influence de la température.

présentant sous la forme de petits cylindres, très soigneusement polis.

Dans le cas présent, il est particulièrement nécessaire d'enchâsser dans un métal fusible l'échantillon une fois cémenté, afin d'avoir après meulage (2 mm. environ) non seulement une surface plane se prêtant à l'examen des bords, mais surtout la couche externe fragile dans toute son intégrité.

Le réactif qui convient le mieux pour l'examen micrographique des échantillons est une solution alcoolique d'acide nitrique (4 %). A noter que l'attaque est relativement lente dans le cas des expériences qui suivent (50 à 70 secondes). Les résul-

INFLUENCE DU TEMPS ET DE LA TEMPERATURE
(Acier doux C=0,15)

Fig. 87.
1.000°
2 heures
× 200.

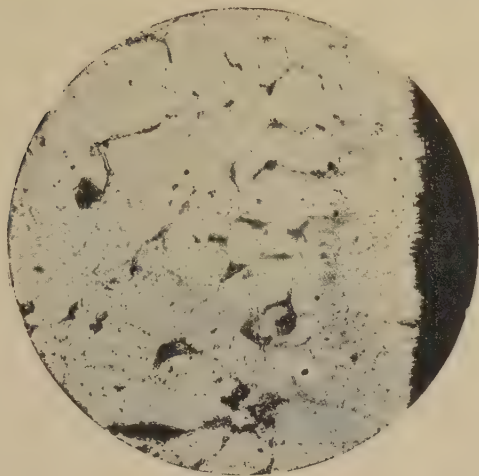


Fig. 90.
1.000°
10 heures
× 200.

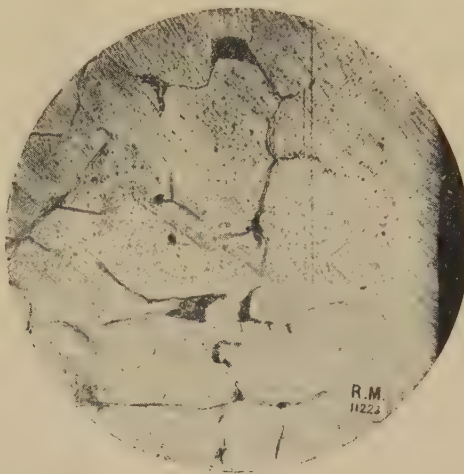


Fig. 88.
1.200°
2 heures
× 200.

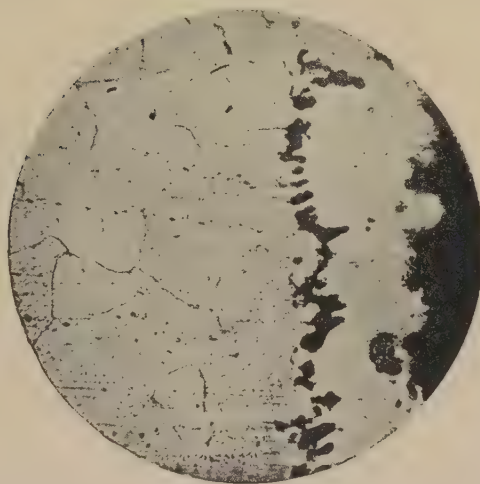
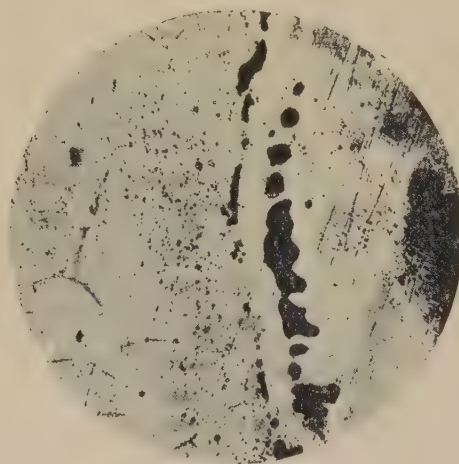


Fig. 91.
1.200°
10 heures
× 200.



INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ALLIAGE
(1.000° — 5 heures)

Fig. 89.
Fer
électrolytique
× 100.

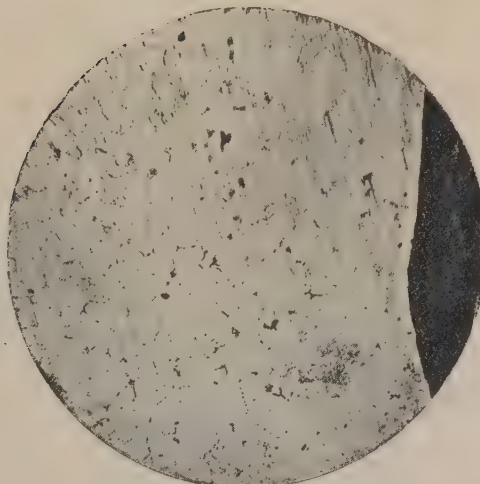
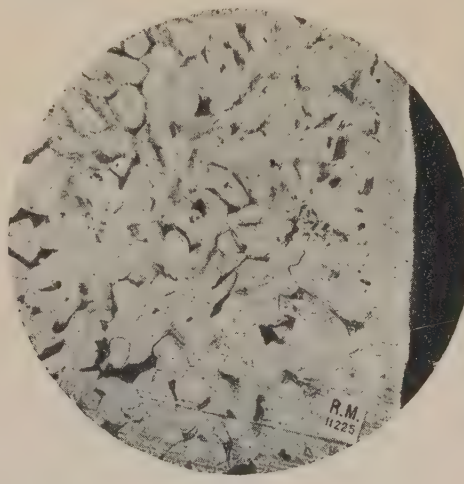


Fig. 92.
Acier
demi-dur
(C=0,35)
× 100.



Attaque : solution alcoolique d'acide nitrique (4 %).

tats de l'étude micrographique sont résumés dans les figures 87, 88, 90 et 91.

Comme permettait de le prévoir le diagramme fer-molybdène décrit dans le paragraphe précédent, nous obtenons plusieurs zones bien distinctes.

1° *Jusqu'à la température de 1.000°.*

Quel que soit le temps de chauffage (2 h. 30, 5 heures ou 10 heures), la cémentation se traduit par une zone de solution solide Mo-C-Fe. Cette zone correspond à une complète disparition de la perlite et présente, après attaque poussée, l'aspect polyédrique, caractéristique des solutions solides (fig. 87 et 90).

L'épaisseur de cette première zone croît avec la température et se présente très nettement dès la température de 800°. Il est intéressant de noter que ce que nous entendons par zone de solution solide est la partie externe de l'échantillon où l'on rencontre seulement des polyèdres et plus du tout de perlite : au delà nous avons constaté que la diffusion se poursuit d'une façon continue, par dissolution partielle de la perlite. Nous en reparlerons au paragraphe suivant, au sujet de la cémentation de l'acier eutectoïde.

2° *Au-dessus de la température de 1.000°.*

On voit alors apparaître très nettement la seconde zone annoncée par le diagramme lui-même : il se forme, en effet, à la suite de la solution solide une couche beaucoup plus brillante. Il est facile de reconnaître la fragilité de cette dernière : dans le cas d'une cémentation au-dessous de 1.000° (fig. 87 et 90), le bord de l'échantillon est parfaitement rectiligne, tandis que pour une température de 1.200°, par exemple, le bord est déchiqueté et écaillé (fig. 88 et 91).

Cette deuxième zone est constituée par la solution solide Mo-Fe avec une proportion de combinaison Fe^3Mo^2 d'autant plus grande que l'on s'éloigne du centre de l'échantillon; il est même fort probable qu'à l'extrême bord on a de la combinaison presque pure, ce qui correspondrait à une teneur en molybdène voisine de 53 % en poids.

Malgré plusieurs essais avec des attaques différentes, nous n'avons pu mettre en évidence ni polyèdres, ni tout autre constituant : cela confirme d'ailleurs ce que nous venons de dire.

Les photogrammes des figures 88 et 91 mettent très clairement en évidence l'existence des deux zones, l'une polyédrique, l'autre homogène et beaucoup plus brillante. On remarquera qu'elles sont nettement séparées par un ou plusieurs chapelets de grains bleuâtres débordant sur la seconde zone. Nous avons longtemps cherché avant de pou-

voir justifier leur existence, et voici à quelles conclusions nous avons été amenés après comparaison des résultats expérimentaux avec ceux annoncés par le diagramme d'équilibre Fe-Mo.

Ayant répété plusieurs fois les mêmes opérations de cémentation, nous sommes arrivés à conclure que dès qu'il y avait apparition de la seconde zone riche en combinaison existaient sinon sur toute la périphérie, du moins en beaucoup d'endroits des traînées de points bleuâtres. Ceux-ci sont, en réalité, des trous formés au meulage par l'arrachement de parcelles de constituants et remplis de grains d'émeri au cours du polissage, ce qui leur donne au microscope l'aspect d'un nouveau constituant gris-bleu. La zone contenant ces trous commence à partir de la solution solide et empiète sur la seconde couche (fig. 91). Les arrachements qui s'y produisent font dire qu'elle comporte des constituants de dureté différente : c'est la zone solution solide Mo-Fe plus combinaison Fe^3Mo^2 prévue sur le diagramme. Au delà, la couche devient plus homogène, plus riche en combinaison, mais de ce fait beaucoup plus fragile; sur plusieurs points de certains échantillons cimentés à 1.200°, nous avons constaté sa disparition complète par écaillage à partir de la zone intermédiaire où se produisent les arrachements (solution et combinaison).

Cette seconde zone, caractérisant une cémentation faite à une température supérieure à 1.000°, présente des épaisseurs croissant avec la température.

CONCLUSIONS.

De tout ce qui précède on peut tirer les conclusions suivantes, relatives à l'influence de la température ; si la température croît :

1° La zone de solution solide croît.

2° La zone de solution plus combinaison croît.

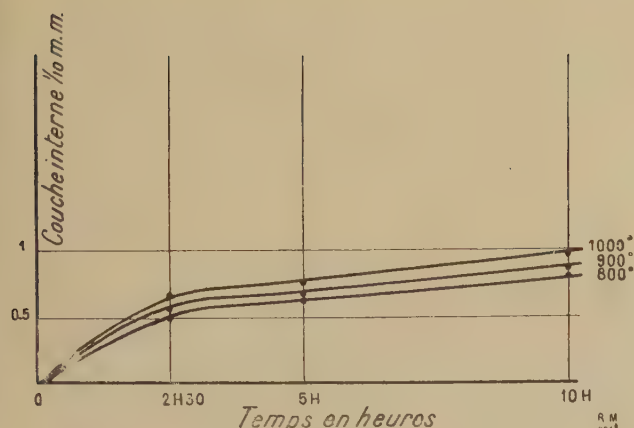
Ces résultats sont exprimés dans le tableau I et les courbes de la figure 86.

A noter qu'au sortir des tubes de cémentation les échantillons sont d'une couleur blanc d'argent brillant, quelle que soit la température de chauffage.

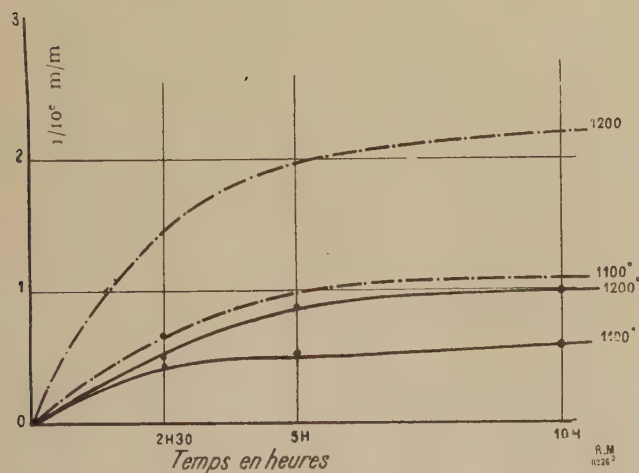
B. — INFLUENCE DU TEMPS.

Les résultats que nous venons d'exposer nous permettent d'établir l'influence du temps si nous considérons une série de cémentations faites à température constante, 800, 900, 1.000, 1.100 et 1.200°, pendant des temps variables : 2 h. 30, 5 heures et 10 heures.

Les résultats de l'étude micrographique sont résumés dans les figures 87, 88, 90 et 91.



a) Jusqu'à 1.000°.



b) Au-dessus de 1.000°.

Fig. 93. — Influence du temps.

Trait plein : couche interne; trait ponctué : couche externe.

1° Jusqu'à la température de 1.000°. — La cémentation se traduit par une zone de solution solide Mo-C-Fe. Pour 1.000°-10 heures cette zone présente une épaisseur déjà notable, puisqu'elle atteint 0,1 mm.

2° Au-dessus de la température de 1.000°. — Nous avons signalé précédemment qu'à partir de cette température on note l'apparition de la combinaison Fe^3Mo^2 , sous forme d'une couche externe plus brillante et comportant au moins dans la partie la plus rapprochée du centre de l'échantillon une certaine proportion de solution solide.

Cette couche externe, dont l'épaisseur atteint jusqu'à 0,10 mm. pour 10 heures de chauffage à 1.200°, coexiste avec une zone interne de solution solide; son épaisseur est de 0,22 mm. dans le cas de l'expérience citée ci-dessus.

CONCLUSIONS.

On peut conclure des résultats précédents que si la durée de chauffage croît :

1° L'épaisseur de la zone interne (solution solide) croît.

2° L'épaisseur de la couche externe (solution solide et combinaison) croît.

Ces résultats sont résumés dans le tableau I et dans les courbes de la figure 93.

C. — INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ALLIAGE FERREUX A CÉMENTER.

Nos expériences ont consisté en des cémentations d'une durée constante de 5 heures sur les alliages ferreux suivants :

a) Fer électrolytique (C=0) recuit.

b) Acier ordinaire demi-dur (C=0,35) laminé recuit.

c) Acier ordinaire eutectoïde (C=0,80) laminé recuit.

Tableau I. — Influence de la température et du temps de chauffage.

Température de chauffage	Temps de chauffage								
	2 heures 30'			5 heures			10 heures		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
800°	0,055	—	0,055	0,065	—	0,065	0,085	—	0,085
900°	0,060	—	0,060	0,070	—	0,070	0,090	—	0,090
1000°	0,065	—	0,065	0,075	—	0,075	0,100	—	0,100
1100°	0,070	0,045	0,115	0,100	0,050	0,150	0,110	0,060	0,170
1200°	0,150	0,050	0,200	0,200	0,090	0,290	0,220	0,100	0,320

I — Épaisseur en millimètres : Solution solide interne.
 II — Épaisseur en millimètres : Couche externe contenant la combinaison Fe^3Mo^2 .
 III — Épaisseur en millimètres : Zone totale affectée par la cémentation.

d) Fonte grise (voir l'analyse au paragraphe 4).

Le ciment employé était du ferro-molybdène en poudre fine ayant même composition que celui employé dans les expériences précédentes.

1° *Fer électrolytique* ($C=0$). — La figure 89 donne l'aspect du fer électrolytique cimenté à 1.000° pendant 5 heures.

Le mécanisme de cimentation est le même que pour l'acier doux et on retrouve les deux zones de cimentation indiquées pour les mêmes limites de température. Cependant, il existe un point délicat dans l'examen des échantillons de fer électrolytique cimentés.

Tandis que pour un acier la disparition complète de la perlite permet de déterminer exactement l'épaisseur de la zone de solution solide, on ne peut la mesurer d'une façon rigoureuse dans le cas du fer pur qui ne contient pas de plages d'eutectique. La structure polyédrique se confond avec la zone également polyédrique de solution solide. Nous avons cherché à caractériser l'une et l'autre par des attaques différentes, nous n'avons rien obtenu de précis. Jusqu'à 1.000° la détermination de la zone cimentée (solution solide unique) peut encore se faire; son épaisseur, relativement faible, reste inférieure ou égale à un dixième de mm. et peut être mesurée approximativement : cette zone se caractérise, en effet, par une attaquantibilité un peu inférieure à celle du reste de l'échantillon (visible sur la figure 89) et par endroits par une légère orientation des polyèdres vers le centre de la pièce. Au-dessus de 1.000° cette détermination n'est plus possible. Par contre, la combinaison Fe^3Mo^2 apparaît ainsi que la zone de solution plus combinaison, présentant des arrachements, dont nous avons précédemment parlé en détails.

En résumé, la cimentation se traduit pour le fer électrolytique d'une façon analogue à celle de l'acier doux; l'absence de carbone favorise la formation de la couche externe, mais l'épaisseur de la solution solide est très difficilement mesurable.

2° *Acier demi-dur* ($C=0,35$). — Les résultats de l'examen micrographique sont représentés par la figure 92.

Même mécanisme de cimentation que pour le fer électrolytique et l'acier doux. Toujours les deux zones de cimentation se formant à partir des températures indiquées précédemment.

La figure 92 indique en bordure de la pièce un liseré de solution solide; en outre, on note très nettement une mise en solution partielle du carbone; la perlite disparaît d'autant plus qu'on se rapproche du bord et que le temps et la température de cimentation sont plus élevés.

Il faut remarquer également que l'élévation de la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cimenter retarde le développement des zones caractérisant la diffusion.

3° *Acier ordinaire eutectoïde* ($C=0,80$). — La figure 98 résume les résultats de l'examen micrographique.

Dans le cas de la cimentation par le tungstène (1) nous avons déjà observé pour l'acier eutectoïde non seulement une couche cimentée très nette, mais une dissolution partielle du carbone donnant à l'acier non plus l'aspect d'un acier presque entièrement eutectoïde, mais une structure correspondant à une teneur en perlite inférieure, 0,40 à 0,45 % environ, tout au moins vers le bord. Cette remarque nous l'avons également faite dans le présent chapitre au sujet de la cimentation de l'acier doux et de l'acier demi-dur. En ce qui concerne l'acier dur, la mise en solution partielle du carbone à l'état de cimentite est particulièrement marquée : d'ailleurs la figure 98 le montre très nettement; sur le bord extrême la teneur en perlite correspond à 0,20 % environ, tandis qu'en s'éloignant du bord (bas de la figure), elle est de 0,55 à 0,60, pour devenir égale à 0,80 au centre de l'échantillon.

4° *Fonte grise*. — La fonte grise employée dans nos expériences avait la composition suivante :

$C_r = 3,11$; $Si = 1,8$; $Mn = 0,45$; $P = 0,60$; $S = 0,070$.

La figure 96 correspondant à une cimentation opérée à 900° pendant 5 heures montre que la cimentation se traduit encore dans ce cas par une zone claire de solution solide où l'on peut remarquer des nids de graphite; immédiatement après cette zone externe se trouve une région presque sans graphite et où la perlite est rassemblée en gros polyèdres.

Ces faits sont mis en évidence d'une façon bien plus nette si on considère les résultats d'une cimentation opérée à 1.000° pendant 5 heures (fig. 97). La zone externe de solution solide ne contient plus de graphite et présente une épaisseur bien supérieure à celle obtenue pour la température de 900° .

CONCLUSIONS.

En exceptant les résultats relatifs à la fonte grise, que nous venons de résumer, nous pouvons conclure relativement aux alliages fer-carbone que lorsque la teneur en carbone pour cent croît :

1° L'épaisseur de la zone externe (solution solide et combinaison) décroît.

(1) Voir chapitre II.

Tableau II. — Influence de la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter.

Chauffage	Fer électrolytique C = 0 %			Acier de cémentation C = 0,15 %			Acier demi-dur C = 0,35 %			Acier eutectoïde C = 0,80 %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
900° — 5 h.	0,080	—	0,080	0,070	—	0,070	0,030	—	0,030	0,020	—	0,020
1000° — 5 h.	0,100	—	0,100	0,075	—	0,075	0,050	—	0,050	0,030	—	0,030
1100° — 5 h.	?	0,110	?	0,100	0,050	0,150	0,070	0,040	0,110	0,060	0,030	0,090
1200° — 5 h.	?	0,160	?	0,200	0,090	0,290	0,150	0,070	0,220	0,070	0,060	0,130

I. — Epaisseur en millimètres : Solution solide interne.
 II. — — — — — : Couche externe contenant la combinaison Fe^3Mo^2 .
 III. — — — — — : Zone totale affectée par la cémentation.

2° L'épaisseur de la zone interne (solution solide) décroît.

3° L'influence de la température reste la même au point de vue formation des différentes zones de diffusion.

A noter que le fer, l'acier demi-dur, l'acier dur et la fonte sont, au sortir des tubes de cémentation, d'une couleur blanc argent brillant, comme l'acier doux.

Tous ces résultats sont résumés dans les courbes des figures 94 et 95 et dans le tableau II.

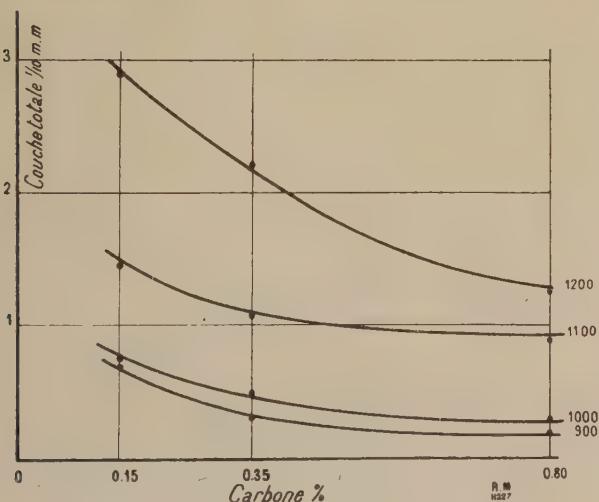


Fig. 94. — Influence de la teneur en carbone.

II. — ETUDE DES PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES FERREUX CÉMENTÉS PAR LE MOLYBDÈNE.

Comme nous l'avons dit, les méthodes de détermination de ces propriétés étant toujours identiques

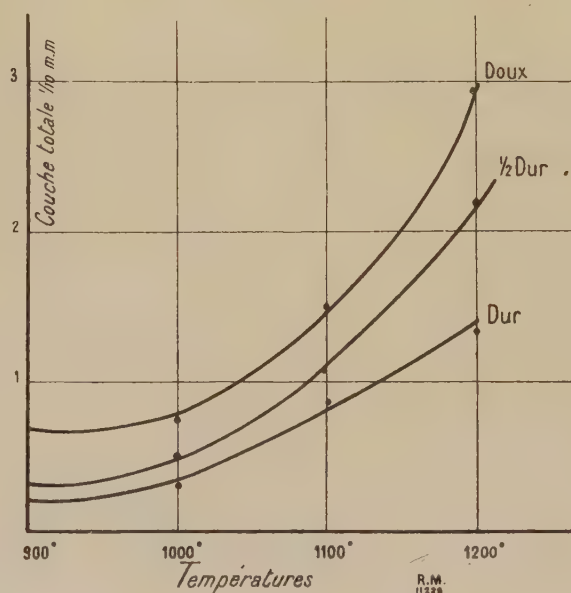


Fig. 95. — Influence de la température.

à celles indiquées précédemment, nous renvoyons au chapitre III pour leur description.

A. DURETÉ SUPERFICIELLE.

Nous avons trouvé les résultats du tableau III.

On voit donc que la dureté superficielle (brut de cémentation) est inférieure à celle de l'acier doux non cémenté. Quant à la trempe, elle n'augmente pas cette dureté d'une manière très sensible. L'examen micrographique montre d'ailleurs que la surface de l'échantillon n'a pas pris la trempe.

Tableau III

Désignation des mesures	Brut de cémentation	Trempé 875° à l'eau
Diamètre de l'empreinte en 1/100° mm. faite par le cône de diamant sous 10 k.	31,5	25
Dureté Rockwell (bille de 1/16" — 100 k.)	B-67	B-89
Dureté Rockwell (cône de diamant — 150 k.)	—	C-15
Dureté sclérosopique	—	20-25
Dureté Brinell (bille de $\frac{1}{2}$ en mm. 10 mm. 3000 kgs)	5,40 121	4,50 179

B. RÉSISTANCE AUX ACTIONS OXYDANTES A HAUTE TEMPÉRATURE.

Les figures 99 et 100 et le tableau IV résument les résultats trouvés.

Pour la température de 800° l'oxydation de l'acier doux cémenté par le molybdène est un peu inférieure à celle de l'acier doux non cémenté. Par contre, pour des températures plus élevées (900°-1.000°) elle lui est supérieure.

C. FACILITÉ DE POLISSAGE.

La cémentation par le molybdène communique à l'acier doux après polissage un poli plus clair que celui obtenu sur l'acier doux non cémenté et rap-

pelant celui obtenu par cémentation par le tungstène.

Ce poli semble également peu altérable à l'air.

D. CORROSION PAR L'EAU ET LES ACIDES.

Les résultats trouvés sont exprimés dans le tableau V.

1° *Enrouillement*. — L'enrouillement est beaucoup plus rapide que celui de l'acier non cémenté.

2° *Corrosion par l'acide chlorhydrique (50 %)*. — La corrosion par l'acide chlorhydrique est très faible, puisque nous avons seulement au bout de 20 jours $p=51,2$, tandis que pour l'acier doux non cémenté on obtient au bout de 12 jours $p=730,7$.

La cémentation par le molybdène présente donc à ce point de vue un assez grand intérêt.

3° *Corrosion par l'acide sulfurique (33° B)*. — Elle est importante et est supérieure à celle de l'acier doux non cémenté.

4° *Corrosion par l'acide nitrique (18° B)*. — Elle est importante, mais reste inférieure à celle de l'acier doux non cémenté.

III. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

D'après les résultats que nous venons d'exposer, on peut donc conclure que la cémentation des alliages ferreux par le molybdène :

1° Se traduit par une zone superficielle (à plusieurs constituants) se développant d'autant plus

Tableau IV. — Résistance à l'oxydation à haute température (Molybdène)

Temps de chauffage en heures	800°				900°				1000°			
	P = 7,4688	P' - P	α	Observations	P = 7,7985	P' - P	α	Observations	P = 7,5846	P' - P	α	Observations
1	7,4860	17,2	4,9	Oxydé	7,8846	86,1	24,5	Oxydé	7,7013	116,7	33,1	Oxydé, noir mat
1,30	7,4922	23,4	6,6	—	7,8996	101,1	28,7	Ecaillage	7,7411	156,5	44,5	—
2,30	7,5114	42,6	12,1	Oxydé et écaillé légèrement	7,9336	135,1	38,4	—	7,8313	246,7	70,1	—
3,30	7,5214	52,6	14,9	—	7,9618	163,3	46,4	—	7,8855	300,9	85,4	Très écaillé et boursoufflé
5	7,530	61,2	17,4	—	7,9835	185,0	52,5	—	7,9651	380,5	108,1	—
7	7,5439	75,1	21,3	—	8,0058	207,3	58,9	—	8,0210	436,4	124,0	—
10	7,5563	87,5	24,9	—	8,0459	247,4	70,3	—	8,0855	500,9	142,3	—
15	7,5765	107,7	30,5	—	8,0875	289,0	82,1	—	8,1907	606,1	172,1	—
25	7,6002	131,4	37,3	—	8,1663	367,8	104,5	—	8,3415	756,9	215,0	—
30	7,6138	145,0	41,2	Gris noir un peu écaillé	8,2075	409,0	116,2	Ecaillage assez fort	8,4022	817,6	232,2	—

S = Surface de l'échantillon en cm².

P = Poids initial en grammes.

P' = Poids après chauffage en grammes.

P' - P = Augmentation de poids en milligrammes (poids d'oxygène fixé).

$\alpha = \frac{(P' - P) \text{ mmg.}}{S \text{ cm}^2} = \text{Indice d'oxydation.}$

INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ALLIAGE

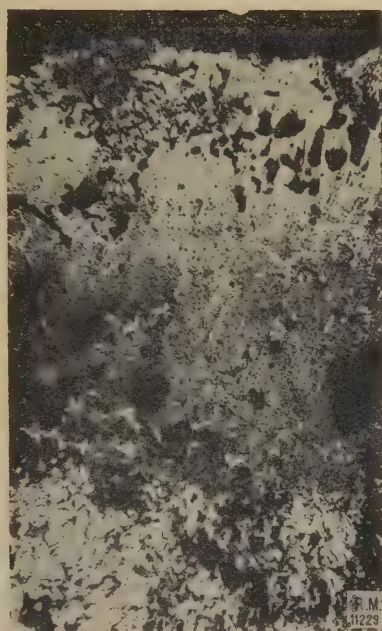


Fig. 96.

Fonte grise.
900°
5 heures.
×100.



Fig. 97.

Fonte grise.
1.000°
5 heures.
×100.



Fig. 98

Acier
eutectoïde
(C=0,8)
1.000°
5 heures
×100.

Attaque : solution alcoolique d'acide nitrique (4 %).

VARIATION DE L'INDICE D'OXYDATION α

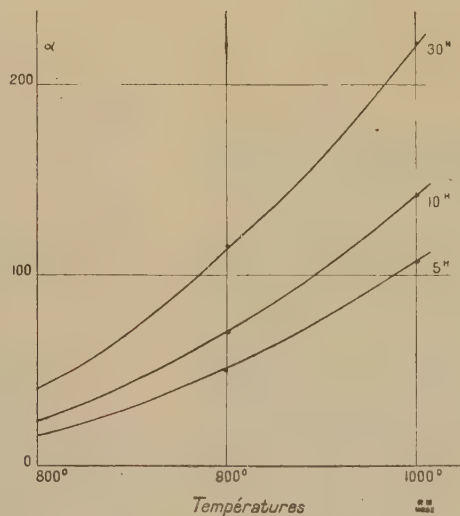


Fig. 99. — En fonction de la température.

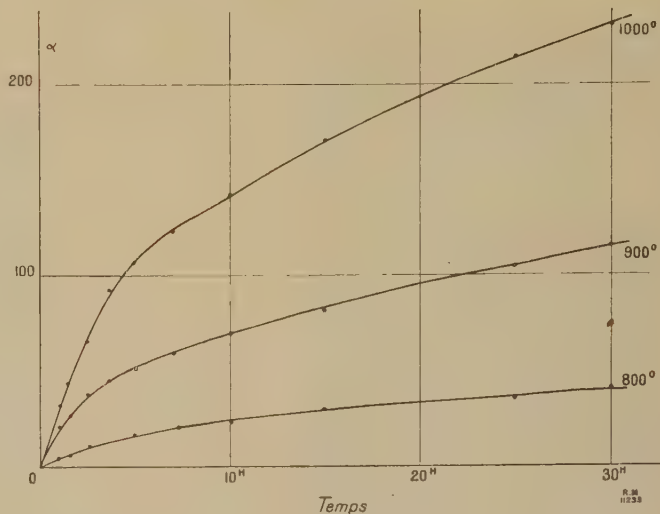


Fig. 100. — En fonction du temps.

que la température et le temps de chauffage sont plus importants.

2° Doit se faire sur des produits d'autant moins riches en carbone qu'on veut obtenir une céméntation plus importante.

3° Communique à ces alliages les propriétés particulières suivantes :

- a) La facilité de prendre un beau poli ;
- b) Une très faible attaquabilité par l'acide chlorhydrique.

Tableau V. — Corrosion par l'eau et par les acides (Molybdène)

Eau P' = 3.9355 S = 3.51				Acide chlorhydrique dilué (50%) P' = 3.9162 S = 3.53				Acide sulfurique (33° B) P' = 3.9875 S = 3.59				Acide nitrique (18° B) P' = 4.0069 S = 3.62			
Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p
3 jours	3,9238	11,7	3,3	5'	3,9161	0,1	0,05	15'	3,9853	2,2	0,6	5'	3,8707	136,2	37,6
15 —	3,914	21,5	6,1	30'	3,9156	0,6	0,2	30'	3,9850	2,5	0,7	15'	3,3271	678,8	187,5
24 —	3,9105	25,0	7,1	1 heure	3,9148	1,4	0,4	1 heure	3,9848	2,7	0,75	45'	2,7834	1223,5	337,9
35 —	3,908	27,5	7,8	2 —	3,9141	2,1	0,6	2 —	3,9830	4,5	1,2				
46 —	3,9054	30,1	8,6	5 —	3,9140	2,2	0,7	5 —	3,9708	16,7	4,6				
59 —	3,903	32,5	9,2	10 —	3,9131	3,1	0,9	10 —	3,9510	36,5	10,1				
				1 jour	3,9109	5,3	1,5	1 jour	3,8720	115,5	32,1				
				3 —	3,8763	40,9	11,6	2 —	3,5195	468,0	130,3				
				5 —	3,8168	99,4	28,1	5 —	2,9907	996,8	277,5				
				10 —	3,7442	174,02	49,3								
				20 —	3,7355	180,7	51,2								

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P' = Poids initial en grammes.
 P'' = Poids après corrosion en grammes.
 P' - P'' = Perte de poids en milligrammes.
 $p = \frac{(P' - P'')}{S \text{ cm}^2}$ = Indice de corrosion.

CHAPITRE V

Cémentation des alliages ferreux par le tantale⁽¹⁾

○ ○ ○

AVANT-PROPOS.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la cémentation des alliages ferreux par le tantale. Au point de vue plan des recherches et mode opératoire, nous n'ajouterons rien à ce qui a été dit au chapitre précédent.

Il faut noter seulement que le ferro-tantale s'agglomère avec la température, il devient extrêmement dur et adhère fortement à la surface des échantillons. Nous avons remarqué cependant, que le ferro-tantale avait tendance à coller d'autant moins sur une pièce d'acier que la teneur en carbone de cet acier est plus élevée : cette différence était très nettement marquée sur les échantillons d'acier dur et de fer électrolytique cimentés dans les mêmes conditions. A 800°, le ciment se détache facilement, mais à 1.100° il est déjà tellement compact qu'il faut le frapper assez fortement pour le briser : c'est pour ces raisons que nous n'avons pas pu faire d'expériences dépassant cette dernière température.

I. — ETUDE THÉORIQUE DES PRINCIPAUX FACTEURS.

Cette étude était d'autant plus délicate à entreprendre qu'on n'avait pas de diagramme fer-tantale. Comme nous l'avons vu au chapitre IV, grâce à l'existence des courbes du liquidus, du solidus et s'il y a lieu des courbes de transformation des alliages de deux métaux, on peut prévoir d'avance ce qui va se produire quand on opérera la diffusion mutuelle intersolide de ces métaux. Dans le cas présent, ce sont les résultats expérimentaux qui nous renseigneront seuls et qui nous permettront d'ailleurs de conclure, comme on va le voir, à l'existence de plusieurs zones d'un diagramme hypothétique fer-tantale.

A. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Pour des durées constantes de 2 h. 30, 5 heures et 10 heures, nous avons réalisé une série de cémentations

sur des cylindres d'acier doux ($C=0,15\%$) aux températures suivantes : 800°, 900°, 1.000°, 1.100° ; nous avons vu précédemment pourquoi cette dernière température n'a pu être dépassée.

Le ferro-tantale, employé comme ciment, était très finement pulvérisé et avait pour composition :

$C=1,00\%$; $Ta=29,26\%$; $Si=1,96\%$.

Le mode opératoire pour l'examen micrographique reste le même, mais le réactif d'attaque diffère. La solution d'acide nitrique dans l'alcool (4 %) ne convient plus, car elle salit le bord cimenté et ne fait pas apparaître de constituant bien déterminé ; par contre, une solution alcoolique d'acide picrique (4 %) donne d'excellents résultats. Les résultats de l'examen micrographique sont résumés par les figures 101 et 102.

Dans tous les échantillons nous avons constaté, à partir du métal à cimenter, l'existence d'une solution solide correspondant à la disparition complète de la perlite. Cette première zone de solution (probablement tantale-carbone-fer) présente une épaisseur qui décroît quand la température croît.

Indépendamment de cela, nous avons trouvé :

1° *Jusqu'à la température de 1.000°.* — Après la première zone de solution solide, dont nous venons de parler, il se forme une autre couche de solution solide. Cette dernière s'attaque beaucoup plus à l'acide picrique, se résout assez facilement en polyèdres orientés vers l'acier, et se colore en brun violet ; c'est ce que montre nettement la figure 101. Cette zone assez régulière présente une épaisseur qui croît avec la température.

2° *A partir de la température de 1.000°.* — Il n'y a rien de changé quant à la première zone de solution solide ; quand à la seconde, elle n'est plus tout-à-fait semblable à 1.000°. Cette dernière comporte des plages plus foncées, réparties dans les polyèdres, qui d'ailleurs se dessinent plus difficilement (fig. 102). Ces plages peuvent prendre une importance telle que la seconde zone se divise elle-même en deux : une couche interne, à polyèdres orientés, se colorant en gris violacé, et une couche externe,

(1) C. R., t. 182, p. 452, 1926.

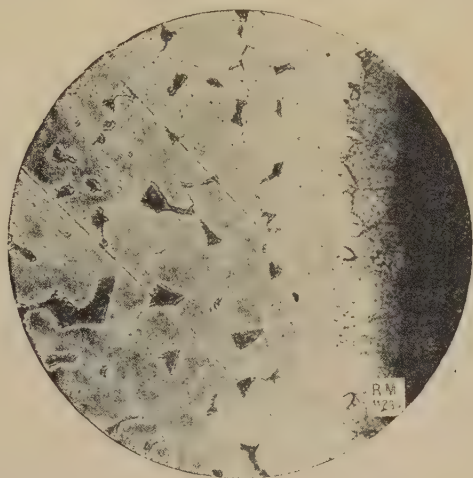


Fig. 101.
900°; 5 heures; $\times 200$.

Influence
de la
température.
Acier doux
C=0,15 %

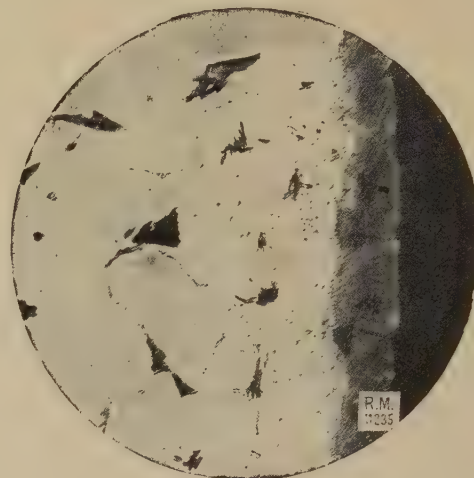


Fig. 102.
1.000°; 5 heures; $\times 200$.

Attaque :
Solution alcoolique
d'acide picrique
4 %.

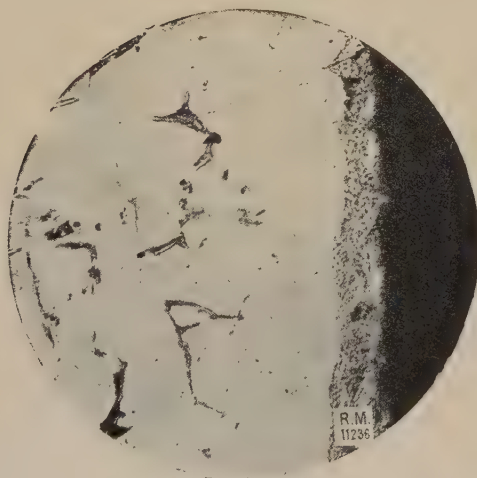


Fig. 103.
1.100°; 2 heures; $\times 200$.

Influence
du temps.
Acier doux
C=0,15 %.

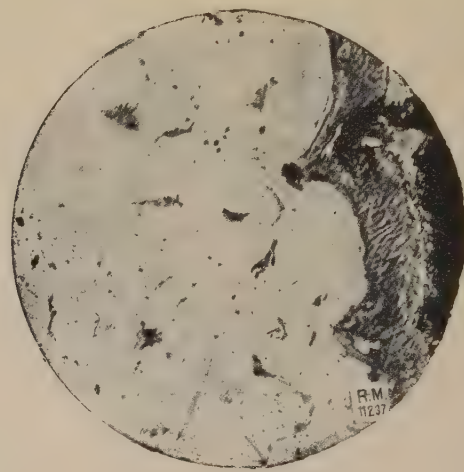


Fig. 104.
1.100; 5 heures; $\times 200$.

d'une couleur brun foncé, qui se résout comme un eutectique.

A 1.100°, le phénomène s'accroît, les polyèdres orientés disparaissent complètement, la seconde zone est presque exclusivement composée d'eutectique. On s'en rend nettement compte par les figures 103 et 104. Il faut noter que dans ce cas on remarque par endroits et tout-à-fait sur le bord externe, comme un liseré d'un constituant blanc brillant, très irrégulier d'ailleurs. Il est probable que

c'est une combinaison qui entre dans la composition de l'eutectique (fig. 104). Nous n'avons pas pu obtenir une plus grande épaisseur de ce constituant qui doit s'écailler facilement : cela confirmerait notre hypothèse, car, ainsi que nous l'avons déjà dit, fragilité et dureté sont les caractéristiques principales des combinaisons.

Dans ce cas encore, l'augmentation de température a pour effet de développer l'épaisseur de cette zone de cémentation.

Tableau I. — Influence de la température et du temps de chauffage.

Température de chauffage	Temps de chauffage								
	2 heures 30			5 heures			10 heures		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
800°	0,110	0,015	0,125	0,100	0,020	0,120	0,095	0,025	0,120
900°	0,080	0,025	0,105	0,055	0,035	0,095	0,035	0,045	0,080
1000°	0,075	0,030	0,105	0,045	0,050	0,095	0,015	0,055	0,070
1100°	0,060	0,035	0,095	0,040	0,065	0,105	—	0,100	—

I. — Épaisseur en millimètres : Solution solide interne.
 II. — — — — — : Couche externe contenant l'eutectique.
 III. — — — — — : Zone totale affectée par la cémentation.

CONCLUSIONS.

De ce qui précède, nous pouvons conclure relativement à l'influence de la température que lorsque la température croît :

- 1° La zone interne de solution solide (solution tantale-carbone-fer) décroît en épaisseur.
- 2° L'épaisseur de la zone externe décroît.
- 3° La quantité d'eutectique croît dans la zone externe.

On peut également signaler qu'au sortir des tubes de cémentation les échantillons avaient une couleur blanc jaunâtre terne.

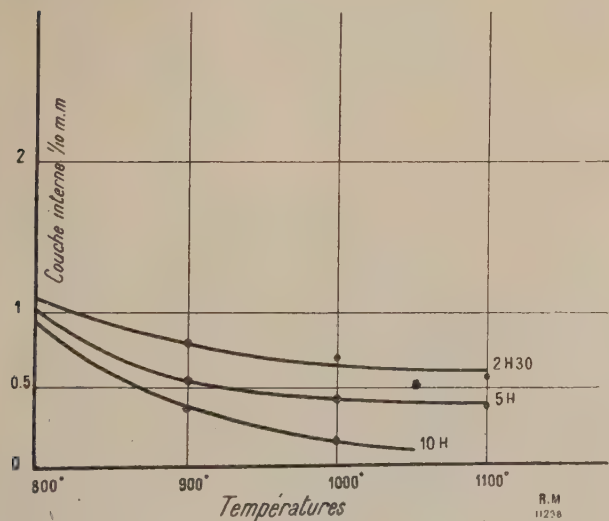


Fig. 105. — Influence de la température (zone interne).

Ces résultats sont résumés dans le tableau I et les courbes des figures 105 et 106.

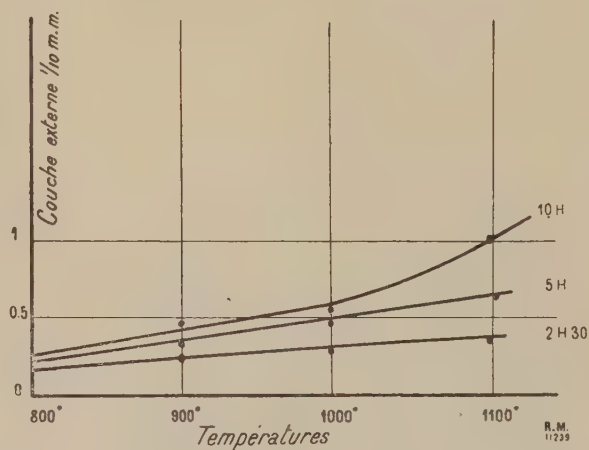


Fig. 106. — Influence de la température (zone externe).

B. — INFLUENCE DU TEMPS.

Les expériences précédentes nous permettent d'établir l'influence du temps, car il suffit de considérer une série d'expériences faites à températures constantes, 800°, 900°, 1.000°, 1.100°, pendant des temps variables : 2 h. 30, 5 heures et 10 heures.

L'examen micrographique résumé par les figures 103 et 104 permet de conclure que le temps agit dans le même sens que la température.

Donc, quand la durée de chauffage croît :

1° La zone interne de solution solide décroît en épaisseur et devient même pratiquement nulle pour un chauffage de longue durée à haute température (1.100°-10 heures).

2° L'épaisseur de la zone externe croît.

3° L'eutectique apparaissant dès la température de 1.000° croît en quantité dans la zone externe.

Ces résultats sont exprimés dans le tableau I et dans les courbes des figures 107 et 108.

C. INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ALLIAGE FERREUX A CÉMENTER.

Nos expériences ont consisté en des cémentations d'une durée constante de 5 heures sur les alliages ferreux suivants :

- a) Fer électrolytique ($C=0$) recuit.
- b) Acier ordinaire demi-dur ($C=0,35$) laminé recuit.
- c) Acier ordinaire eutectoïde ($C=0,80$) laminé recuit.
- d) Fonte grise (même analyse que celle employée précédemment pour les expériences de cémentation par le molybdène (1)).

La poudre de ferro-tantale employée comme

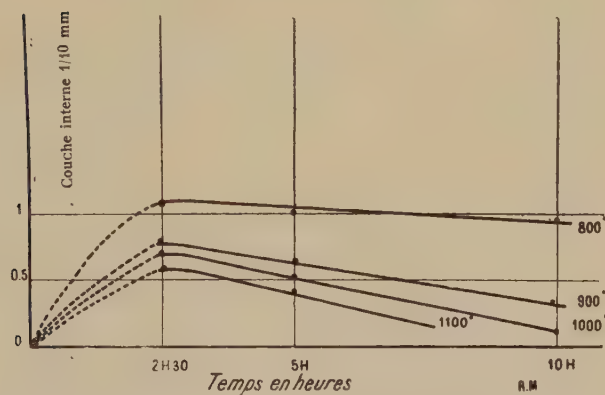


Fig. 107. — Influence du temps. Zone interne.

cément avait la composition signalée au paragraphe précédent.

1° Fer électrolytique ($C=0$). — Les figures 109 et 110 donnent l'aspect du fer électrolytique cémenté à 1.000° et 1.100° pendant 5 heures.

Nous retrouvons dans ce cas un mécanisme de cémentation identique à celui que nous avons décrit relativement à l'acier doux. Cependant il y a lieu de formuler une remarque, d'ailleurs déjà faite quand nous avons étudié au chapitre précédent la cémentation du fer électrolytique par le molybdène. La solution solide interne se confond avec la structure polyédrique du fer et toute mesure devient impossible. On devra donc dans ce cas se contenter de déterminer seulement l'épaisseur de la zone externe : cette épaisseur croît avec la température.

2° Acier ordinaire demi-dur ($C=0,35$). — La

(1) Voir ch. IV.

figure 111 montre l'aspect d'une cémentation réalisée à 1.000° pendant 5 heures, sur de l'acier demi-dur. En résumé, même mécanisme que pour l'acier doux.

On peut noter dès maintenant que l'élévation de la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter retarde le développement des zones de diffusion.

3° Acier ordinaire eutectoïde ($C=0,80$). — Dans ce cas, il n'y a plus qu'une seule zone externe apparaissant nettement (fig. 112). Cependant la mise en solution de la perlite tend à se faire : on le sent déjà par le réseau de ferrite existant en bordure dans la figure 112, qui donne les résultats d'une cémentation à 1.000° ayant duré 5 heures.

A 1.100° le phénomène est beaucoup plus accentué, l'eutectoïde est partiellement dissout en bordure et la structure est un peu analogue à celle signalée pour l'acier eutectoïde cémenté à 1.000° pendant 5 heures par le molybdène (fig. 98).

4° Fonte grise. — La composition de la fonte grise employée était celle signalée au chapitre précédent dans le cas de cémentation par le molybdène.

La figure 113 donne l'aspect de la fonte ayant subi une cémentation de 5 heures et 900°. La cémentation se traduit par une zone d'eutectique foncée, comportant en bordure des traces de constituant clair qui semble s'écailler facilement, probablement la combinaison signalée pour l'acier doux (fig. 104).

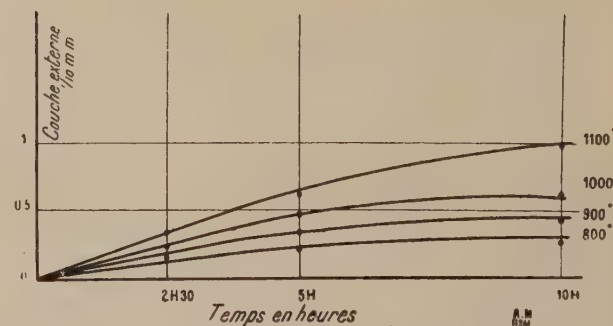


Fig. 108. — Influence du temps. Zone externe.

Pour une cémentation à 1.000° pendant 5 heures, la structure est nettement différente (fig. 114). Le constituant clair est alors réparti en réseaux et en modules rappelant la forme de carbures complexes disposés sur un fond eutectique. La zone affectée par la cémentation est, dans ce dernier cas, beaucoup plus importante.

INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ALLIAGE (5 heures)

Attaque : solution alcoolique d'acide picrique (4 %)

FER ELECTROLYTIQUE. $\times 200$.

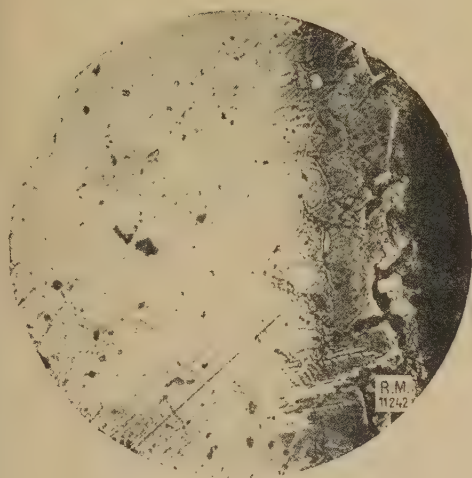


Fig. 109.
1.000°

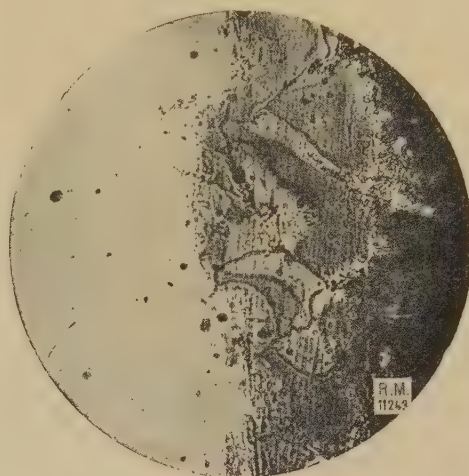


Fig. 110.
1.100°.

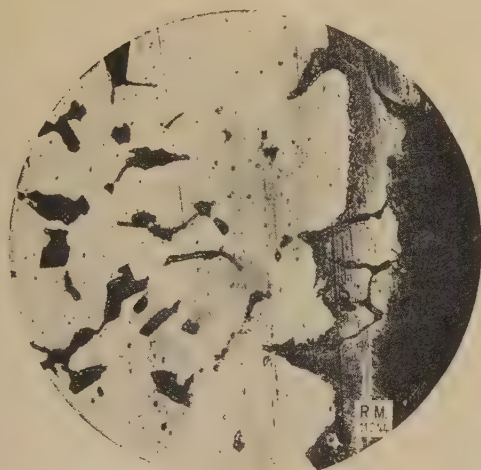


Fig. 111.
Acier
demi-dur
(C=0,35)
1.000°
 $\times 200$.



Fig. 112.
Acier
eutectoïde
(C=0,80)
1.000°
 $\times 200$.

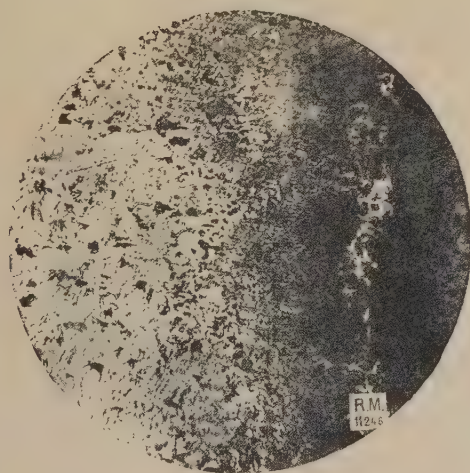


Fig. 113.
Fonte grise
900°
 $\times 100$.

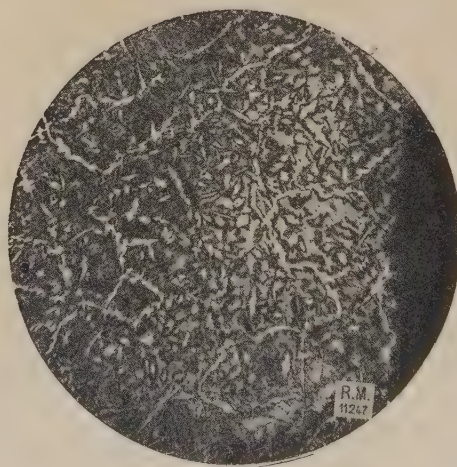


Fig. 114.
Fonte grise
1.000°
 $\times 100$.

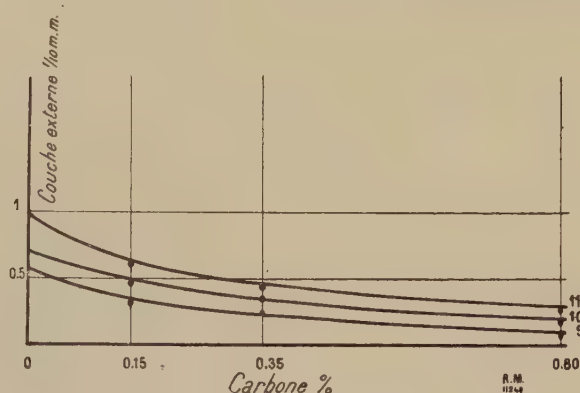


Fig. 115. — Influence de la teneur en carbone (couche externe).

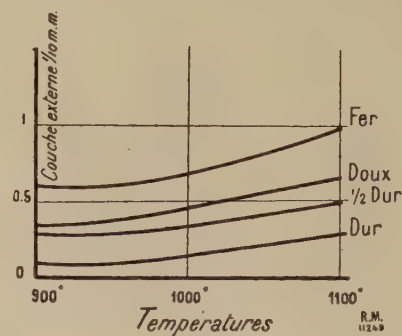


Fig. 116. — Influence de la température (couche externe).

Tableau II. — Influence de la teneur en carbone de l'alliage à cémenter.

Chaufrage	Fer électrolytique C — 0 %		Acier de cémentation C — 0,15 %		Acier demi dur C — 0,35 %		Acier eutectoïde C — 0,80 %	
	I	II	I	II	I	II	I	II
900° — 5 h.	?	0,060	0,055	0,035	0,045	0,030	—	0,010
1000° — 5 h.	?	0,070	0,045	0,050	0,040	0,040	—	0,020
1100° — 5 h.	?	0,100	0,040	0,065	0,035	0,050	—	0,030

I. — Epaisseur en millimètres : Solution solide interne.
II. — — — — — : Couche externe contenant l'eutectique.

CONCLUSIONS.

En exceptant les résultats relatifs à la fonte grise, qui sont un peu spéciaux, nous pouvons conclure que lorsque la teneur en carbone pour cent croît :

- 1° L'épaisseur de la zone externe croît.
- 2° L'épaisseur de la zone interne décroît.

Les échantillons de fer d'acier demi-dur, d'acier dur et de fonte grise ont, au sortir des tubes de cémentation, une teinte blanc-jaunâtre terne. Tous ces résultats sont résumés dans les courbes des figures 115 et 116 et dans le tableau II.

D. CONCLUSIONS RELATIVES AU DIAGRAMME FER-TANTALE.

Les observations précédentes nous permettent d'envisager un diagramme d'équilibre fer-tantale, diagramme évidemment hypothétique et n'indiquant aucune proportion.

Si nous laissons de côté la zone interne, solution solide plus complexe où le carbone joue le rôle de constituant, nous pouvons dire que le diagramme des alliages fer-tantale doit présenter à la

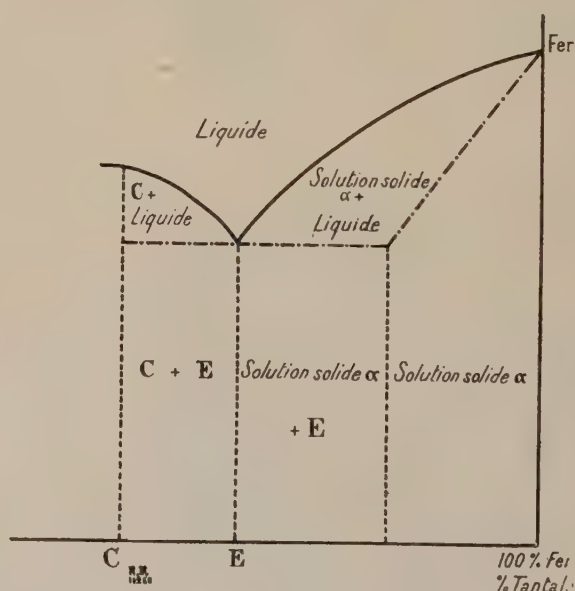


Fig. 117. — Diagramme d'équilibre fer-tantale.

température ordinaire les zones suivantes (voir fig. 117).

a) Une première zone de solution solide α : solution se présentant au microscope sous forme de polyèdres orientés vers le cœur de la pièce et se colorant facilement en brun-violet par attaque à l'acide picrique en solution alcoolique.

b) Une seconde zone comportant de la solution solide α et de l'eutectique E signalé comme se formant à partir de 1.000° dans les expériences de cémentation précédemment décrites.

c) Un eutectique E qui serait composé de la solution α d'une part et d'une combinaison C d'autre part.

d) Une zone eutectique E + combinaison C.

e) Une combinaison C, qui se présenterait sous la forme d'un liseré brillant, très fragile, pour des cémentations opérées à 1.100°.

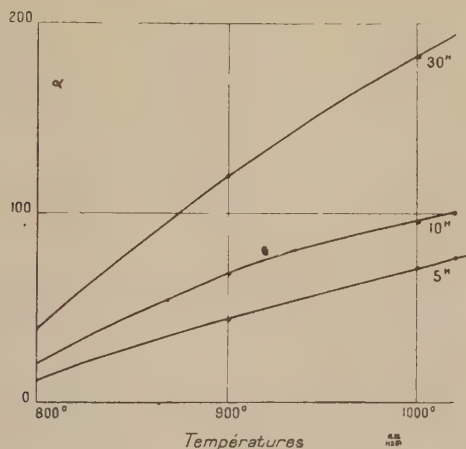


Fig. 118. — Variation de l'indice d'oxydation α en fonction de la température.

Sur le schéma de la figure 117 nous avons indiqué en traits pleins et en pointillés différentes lignes (liquidus, solidus, séparation des zones). Ces lignes sont tout-à-fait hypothétiques. Ce que l'on peut dire c'est qu'elles se déduisent logiquement si l'on admet les différentes zones que nous avons déterminées au microscope, à une condition cependant : c'est qu'il n'y ait pas de transformation dans le solide.

Nous restons donc en partie dans le domaine des suppositions, cependant ce paragraphe montre nettement que l'étude de la cémentation métallique, opérée même sans diagramme existant, peut donner d'intéressantes indications, quant à ce dernier.

II. — ETUDE DES PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES FERREUX CÉMENTÉS PAR LE TANTALE.

(Voir chapitre III, la description des méthodes de détermination des différentes propriétés étudiées.)

A. — DURETÉ SUPERFICIELLE.

Nous avons trouvé les résultats suivants :

Désignation des mesures	Brut de cémentation	Trempe 875° à l'eau
Diamètre de l'empreinte en 1/100° mm. faite par le cône de diamant sous 10 k.....	39	23
Dureté Rockwell (bille de 1/16" — 100 k.).....	B-62	B-90
Dureté Rockwell (cône de diamant — 150 k.).....	—	C-16
Dureté sclérosopique.....	—	20-25
Dureté Brinell (bille de $\frac{1}{2}$ d en mm. 10 mm. 3000 k.) } Δ	5,65 109	4,45 183

On voit donc que la dureté superficielle (brut de cémentation) est inférieure à celle de l'acier doux non cémenté. Quant à la trempe, elle n'augmente pas cette dureté d'une manière très sensible. L'examen micrographique montre d'ailleurs que la surface de l'échantillon n'a pas pris la trempe.

B. — RÉSISTANCE AUX ACTIONS OXYDANTES A HAUTE TEMPÉRATURE.

Les résultats trouvés sont résumés dans le tableau III et les figures 118 et 119.

Jusqu'à 5 heures de chauffage, l'acier doux cémenté par le tantale résiste mieux à l'oxydation que

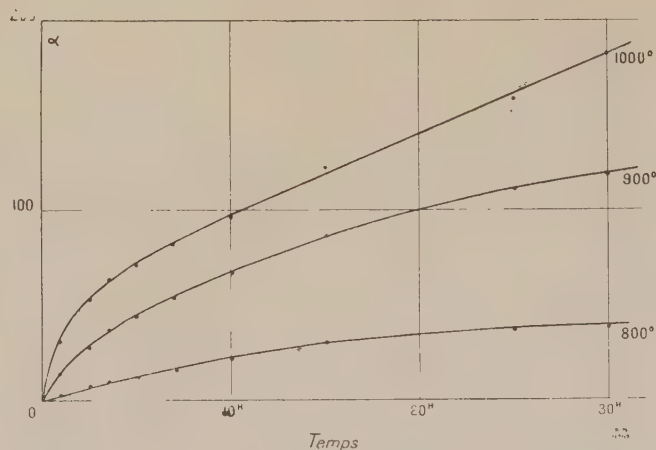


Fig. 119. — Variation de l'indice d'oxydation α en fonction du temps.

Tableau III. — Résistance à l'oxydation à haute température (Tantale)

Temps de chauffage en heures	800°				900°				1000°			
	P = 7,7515				P = 7,4053				P = 7,871			
	P'	P' - P	α	Observations	P'	P' - P	α	Observations	P'	P' - P	α	Observations
1	7,7608	9,3	2,6	Gris brillant	7,4636	58,3	16,5	Gris brillant	7,9868	115,8	32,9	Oxydé, traces d'écaillage
1,30	7,7625	11,0	3,1	—	7,4807	75,4	21,4	Traces d'écaillage	8,025	154,0	43,8	—
2,30	7,7775	26,0	7,4	Traces d'écaillage	7,5085	103,2	29,3	—	8,0646	193,6	55,0	—
3,30	7,790	38,5	10,9	—	7,5409	135,6	38,5	—	8,094	223,0	63,3	—
5	7,8015	50,0	14,2	—	7,5705	165,2	46,9	Gris terne, traces d'écaillage	8,1258	254,8	72,4	—
7	7,8135	62,0	17,6	—	7,6025	197,2	56,0	—	8,160	289,0	82,1	—
10	7,8319	80,4	22,8	—	7,6462	240,9	68,4	—	8,2142	343,2	97,5	—
15	7,861	109,5	31,1	—	7,7105	305,2	86,7	Léger écaillage	8,309	438,0	124,4	Un peu bour-soufflé et écaillé
25	7,8819	130,4	7,0	—	7,801	395,7	112,4	—	8,417	546,0	155,1	—
30	7,8921	140,6	39,9	—	7,826	420,7	119,5	—	8,517	646,0	183,5	—

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P = Poids initial en grammes.
 P' = Poids après chauffage en grammes.
 P' - P = Augmentation de poids en milligrammes (poids d'oxygène fixé).
 $\alpha = \frac{(P' - P) \text{ mmg}}{S \text{ cm}^2} = \text{Indice d'oxydation.}$

l'acier non cimenté; cela quelle que soit la température. Passé ce temps, l'oxydation devient supérieure, à 900° et 1.000°, pour l'acier cimenté. Néanmoins, au bout de 30 heures de chauffage, à 800°, l'oxydation est un peu moindre pour ce dernier que pour l'acier non cimenté.

C. — FACILITÉ DE POLISSAGE.

La cémentation par le tantale communique à

l'acier doux après polissage, un poli spéculaire plus clair que celui obtenu sur l'acier doux non cimenté. Ce poli semble assez peu altérable à l'air.

D. — CORROSION PAR L'EAU ET PAR LES ACIDES.

Les résultats trouvés sont exprimés dans le tableau IV.

1° *Enrouillement.* — L'enrouillement est beaucoup moins rapide que celui de l'acier doux non

• **Tableau IV. — Corrosion par l'eau et par les acides (Tantale)**

Eau P' = 3.797 S = 3.61				Acide chlorhydrique dilué (50%) P' = 3.9370 S = 3.56				Acide sulfurique (33° B) P' = 3.7726 S = 3 45				Acide nitrique (18° B) P' = 3.9136 S = 3.59			
Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p
3 jours	3,797	0	0	5'	3,9343	3,7	1,05	15'	3,7677	14,9	4,3	5'	3,7856	128,0	35,6
15 —	3,796	1,0	0,25	30'	3,9279	9,1	2,5	30'	3,7665	16,1	4,6	15'	3,4906	423,0	117,8
24 —	3,7958	1,2	0,3	1 heure	3,9227	14,3	4,0	1 heure	3,7643	18,3	5,3	45'	2,9340	979,6	272,8
35 —	3,7952	1,8	0,5	2 heures	3,9143	22,7	6,4	2 heures	3,7470	25,6	7,4				
46 —	3,7945	2,5	0,7	5 —	3,8982	38,8	10,8	5 —	3,7383	34,3	9,9				
59 —	3,7938	3,2	0,9	10 —	3,8721	64,0	18,2	10 —	3,7088	63,8	18,4				
				1 jour	3,8437	93,3	26,2	1 jour	3,6565	116,1	33,6				
				3 jours	3,5542	382,8	107,5	2 jours	3,5326	240,0	69,5				
				5 —	3,1828	754,2	211,8	5 —	3,4208	551,8	159,9				
				10 —	3,7119	1225,1	344,1	10 —	2,7511	1021,5	296,1				
				20 —	2,0500	1887,0	530,0	20 —	2,0328	1739,8	504,3				

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P' = Poids initial en grammes.
 P'' = Poids après corrosion en grammes.
 P' - P'' = Perte de poids en milligrammes.
 $p = \frac{(P' - P'')}{S \text{ cm}^2} = \text{Indice de corrosion.}$

cémenté (au bout de 59 jours p est égal à 3,6 pour l'acier doux cémenté, tandis qu'il n'est plus égal qu'à 0,9 au bout du même temps, pour l'acier doux cémenté par le tantale). De tous les métaux étudiés dans cette thèse, c'est le tantale qui donne les meilleurs résultats au point de vue retard à la formation de la rouille.

2° *Corrosion par les acides.* — Légèrement plus attaqué que l'acier doux non cémenté par l'acide chlorhydrique (50 %) et par l'acide sulfurique (33° B), l'acier doux cémenté par le tantale présente une moindre attaquabilité par l'acide nitrique.

III. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les résultats que nous venons d'exposer permet-

tent de tirer les conclusions générales suivantes :

1° La cémentation des produits ferreux par le tantale se traduit par une zone pouvant comprendre trois constituants (solution solide, eutectique, combinaison), dont l'épaisseur croît avec le temps, la température, et décroît quand la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter augmente.

2° La cémentation par le tantale communique aux produits ferreux les propriétés particulières suivantes :

a) La facilité de prendre un beau poli, semblant assez inaltérable à l'air.

b) Une protection assez efficace contre la formation de la rouille.

- CHAPITRE VI

Cémentation des alliages ferreux par le vanadium et le cobalt

○ ○ ○

AVANT-PROPOS.

Nous avons réunis dans un même chapitre les résultats de nos recherches relatives à la cémentation des alliages ferreux par le vanadium et le cobalt, car le phénomène de la diffusion se traduit de la même façon. Cela n'a rien d'étonnant, si l'on a soin de signaler que les diagrammes d'équilibre des alliages fer-vanadium et fer-cobalt présentent, à température ordinaire, des zones de constituants semblables.

Pour ce qui est du mode expérimental, employé dans ces recherches, nous dirons que nous avons procédé d'une façon tout-à-fait identique à celle que nous avons adoptée dans nos précédentes expériences. Nous renvoyons donc aux chapitres précédents.

A. — VANADIUM.

Le ciment, employé sous forme de poudre très fine, était constitué par un ferro-vanadium de composition suivante :

$$C = 0.67.$$

$$Va = 41,40.$$

Notons, de suite, que le ferro-vanadium s'agglomère peu par chauffage. A 1.100° cependant, après chauffage de 10 heures, nous avons constaté cependant que le ciment collait autour de l'échantillon et se prenait en masse. En réalité, cela n'est pas un gros inconvénient, car un léger choc suffit pour le briser et laisser à nu la pièce cémentée. Grâce à cela, nous avons pu poursuivre nos expériences jusqu'à la température de 1.200° chose tout-à-fait impossible dans le cas du tantale, par exemple.

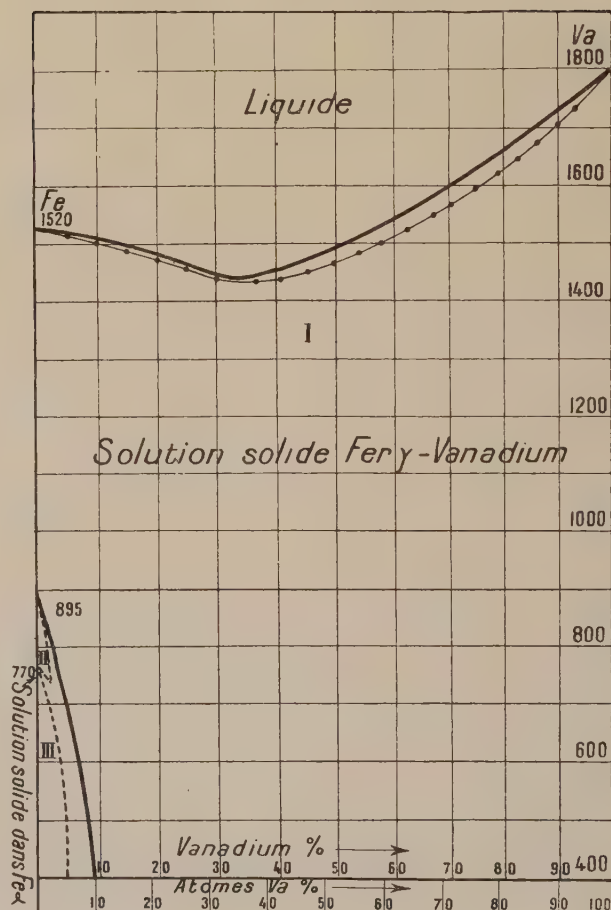


Fig. 120. — Diagramme fer-vanadium.

1° Etude théorique des principaux facteurs.

Diagramme fer-vanadium. — Ce diagramme est donné par la figure 120. Il est très simple; il comporte une seule solution solide qui comprend deux zones suivant la forme allotropique du fer envisagée :

a) De 0 % de vanadium jusqu'à 9 % de vanadium, on a une solution solide dans le fer α .

b) De 9 % de vanadium jusqu'à 100 % de vanadium, on a une solution solide de vanadium dans le fer γ .

L'examen de ce diagramme permet donc de pré-

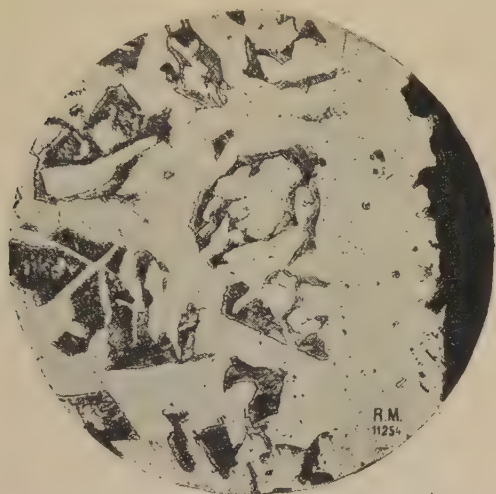


Fig. 121. — Acier doux (C=0,15 %) cémenté à 1.200° pendant 2 heures 30'. $\times 200$.

voir *a priori* que la cémentation des alliages ferreux par le vanadium se traduira de la façon suivante :

Solution solide de vanadium dans le fer (α ou γ).

A. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Nous avons opéré une série de cémentations d'une durée constante de 2 h. 30, 5 heures et 10 heures, aux températures suivantes : 900° 1.000°, 1.100°, 1.200°. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, cette dernière température peut être atteinte sans crainte d'avoir un ciment par trop adhérent à l'échantillon à cémenter. Ce ciment, constitué par du ferro-vanadium finement pulvérisé, avait la composition précédemment indiquée.

Les échantillons à cémenter se présentaient sous la forme de petit cylindre d'acier de cémentation ordinaire (C=0,15 %), très soigneusement polis.

Pour l'examen micrographique nous avons opéré comme précédemment, en employant comme réactif une solution alcoolique d'acide nitrique (4 %).

A noter la grande attaquabilité des échantillons une fois cémentés. Les résultats de l'examen micrographique sont résumés dans la figure 121.

Comme nous le verrons au paragraphe suivant, si nous avions seulement du fer pur à cémenter, le résultat serait : solution solide vanadium-fer en bordure, mais dans le cas de l'acier doux le carbone entre en jeu, c'est pourquoi nous devons, pour être précis dans la description du phénomène, considérer plusieurs zones de température.

1° Jusqu'à la température de 900°. — La cémentation se traduit par un zone de solution solide polyédrique ne comportant plus de perlite.

L'aspect polyédrique de cette zone apparaît après une attaque très poussée.

Cette couche cémentée est très nettement mise en évidence dans la figure 121.

A 800° nous n'avons pas noté de résultats appréciables.

2° Au-dessus de la température de 900°. — De multiples expériences nous ont permis de mettre en évidence la marche du phénomène.

Tandis qu'à la température de 900° on obtient une zone de solution solide et rien de plus, à partir de la température de 1.000° on note une formation d'eutectique notable. Pour les cémentations de longue durée (10 heures), cette formation d'eutectique, due à la présence du carbone (1), devient si importante que la couche de solution solide n'apparaît plus. Il y a là deux phénomènes antagonistes dont l'un finit par masquer complètement l'autre.

Sur la figure 121 on se rend compte de la formation de cette eutectique, car l'acier doux employé avait pour teneur en carbone seulement 0,15 %.

Pour les cémentations ayant duré 10 heures, nous ne donnerons donc aucun résultat numérique.

Pour les durées de 2 heures et de 5 heures, à partir de la température de 1.000°, la zone de solution solide présente une épaisseur croissant avec la température.

CONCLUSIONS.

De ce qui précède, on peut donc conclure au point de vue influence de la température, que si la température croît :

1° Pour des cémentations de courte durée (2 heures 30), la zone de solution solide croît.

2° Pour des cémentations de durée plus prolongée (5 heures), la zone de solution solide décroît,

(1) Avec le fer pur électrolytique la formation d'eutectique n'a été notée dans aucun cas, au moins d'une façon appréciable

passé par un minimum à 1.000°, par suite de la formation d'eutectique. La zone cimentée disparaît même complètement quand la durée de l'expérience est plus longue.

Ces résultats sont exprimés dans le tableau I et les courbes de la figure 122. A noter qu'au sortir des tubes de cémentation les échantillons sont bruns, un peu irisés.

Tableau I. — Influence de la température et du temps de chauffage

Température de chauffage	Temps de chauffage					
	2 h. 30		5 heures		10 heures	
	I	II	I	II	I	II
900°	0,030	»	0,050	»	0,070	»
1000°	0,040	»	0,025	} Formation d'eutectique.	} Phénomène masqué par la formation d'eutectique.	
1100°	0,045	»	0,040			
1200°	0,075	Très légère forma- tion d'eutecti- que.	0,055			
I. — Epaisseur en millimètres : Solution solide. II. — Formation d'eutectique.						

B. — INFLUENCE DU TEMPS.

Les résultats précédemment exposés nous permettent d'établir l'influence du temps si nous considérons une série de cémentations faites à température constante, 900°, 1.000°, 1.100°, 1.200°, pendant des temps variables : 2 h. 30, 5 heures, 10 heures.

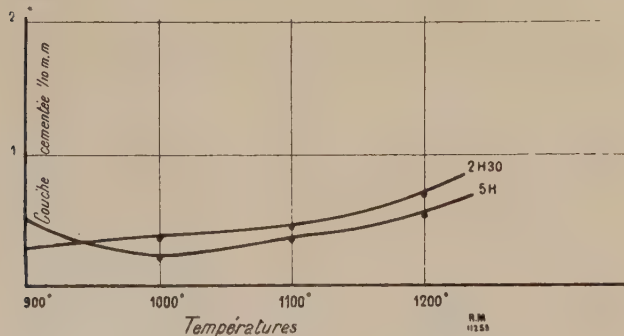


Fig. 122. — Influence de la température.

1° Jusqu'à la température de 900°. — Il y a formation d'un liseré de solution solide, dont l'épaisseur croît avec la température.

2° Au-dessus de la température de 900°. — Le phénomène de la formation d'eutectique, due à la présence du carbone, entre en jeu.

La formation de solution solide est masquée. Son épaisseur décroît quand le temps de chauffage croît, la zone de solution solide finit même par disparaître, quand la durée de cémentation devient importante (10 heures). Ces résultats sont résumés dans le tableau I et dans les courbes de la figure 123.

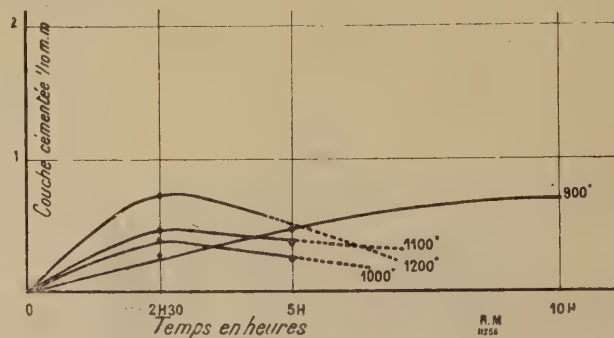


Fig. 123. — Influence du temps.

C. — INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ALLIAGE FERREUX A CÉMENTER.

Nos expériences ont consisté en des cémentations d'une durée constante de 5 heures sur les alliages ferreux suivants :

- Fer électrolytique (C=0) recuit.
- Acier ordinaire demi-dur (C=0,35) laminé recuit.
- Acier ordinaire eutectoïde (C=0,80) laminé recuit.
- Fonte grise.

Le ciment employé avait la même composition que celui employé dans les expériences précédentes.

1° Fer électrolytique (C=0). — Dans le cas de la cémentation du fer électrolytique nous nous retrouvons en présence d'une difficulté déjà signalée au chapitre IV, dans le cas de molybdène : la cémentation se traduisant, comme pour l'acier doux, par une zone de solution solide. On ne peut délimiter nettement cette zone, qui tend à se confondre avec la structure polyédrique du fer. On se rend facilement compte cependant de l'existence de la couche cimentée par la forme des polyèdres, qui tendent à s'orienter vers le centre et aussi par une attaquabilité un peu plus grande; malgré tout, ces caractéristiques ne sont pas assez nettes pour permettre une mesure d'épaisseur de la zone affectée par la cémentation.

Comme nous l'avons déjà dit dans le cas du fer électrolytique, nous n'avons pas constaté de for-

mation d'eutectique, tout au moins en quantité notable. Quelques rares plages de perlite ont été observées seulement : elles sont dues très probablement à la présence de l'oxyde de carbone dans le tube de cémentation. Cette observation met nettement en évidence l'influence de la présence du carbone dans l'alliage au point de vue formation de l'eutectique.

2° *Acier demi-dur* ($C=0,35$). — Dans ce cas, nous avons constaté l'existence d'un liseré de solution solide, dont l'épaisseur croît quand la température augmente.

Notons également que, toutes choses égales d'ailleurs, la zone cémentée est moins épaisse que dans le cas de l'acier doux. L'élévation de la teneur en

On observe en bordure une accumulation d'eutectique formant une zone plus foncée, présentant une épaisseur d'environ 0 mm. 2 et ne renfermant pas de graphite.

Après cette zone on note la décroissance progressive de l'eutectique, la réapparition du graphite et le retour à la structure normale de la fonte.

CONCLUSIONS.

Nous pouvons donc conclure, de ce qui précède, que lorsque la teneur en carbone croît dans l'alliage, l'épaisseur de la zone de solution solide, caractérisant la diffusion décroît.

A noter que le fer, l'acier demi-dur, l'acier dur et la fonte sont au sortir des tubes de cémentation, brunâtres et un peu irisés, comme l'acier doux.

Ces résultats sont résumés dans le tableau II. Les épaisseurs de cémentation déterminées étant relativement faibles, nous n'avons pas pu tracer des courbes assez nettes pour caractériser le phénomène.

Tableau II. — Influence de la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter

Chauffage	Fer électrolytique $C=0\%$	Acier de cémentation $C=0,15\%$	Acier demi-dur $C=0,35\%$	Acier eutectoïde $C=0,80\%$
	Épaisseur de la zone de solution solide en mm			
900° — 5 heures	Pas mesurable	0,050	0,002	Traces/.
1000° — 5 —	—	0,025	0,020	0,005
1100° — 5 —	—	0,040	0,030	0,010
1200° — 5 —	—	0,055	0,040	0,020



Fig. 124. — Fonte grise cémentée à 1.000° pendant 5 heures. $\times 100$.

carbone de l'alliage ferreux retarde donc le développement de la zone caractérisant la diffusion.

3° *Acier ordinaire eutectoïde* ($C=0,80$). — La cémentation de l'acier eutectoïde se traduit encore par une zone de solution solide, dont l'épaisseur (moindre que dans le cas de l'acier demi-dur) croît avec la température.

Il faut également noter qu'à partir de 1.100°, le carbone est partiellement dissout au bord et présente un aspect un peu analogue à celui donné au chapitre IV par la figure 98, relative à la cémentation par le molybdène.

4° *Fonte grise*. — La composition de cette fonte grise a été donnée précédemment. La figure 124 donne l'aspect d'une cémentation opérée à 1.000°, pendant 5 heures.

ETUDE DES PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES FERREUX CÉMENTÉS PAR LE VANADIUM.

(Voir chapitre III, description des méthodes.)

A. — DURETÉ SUPERFICIELLE.

Nous avons trouvé les résultats suivants :

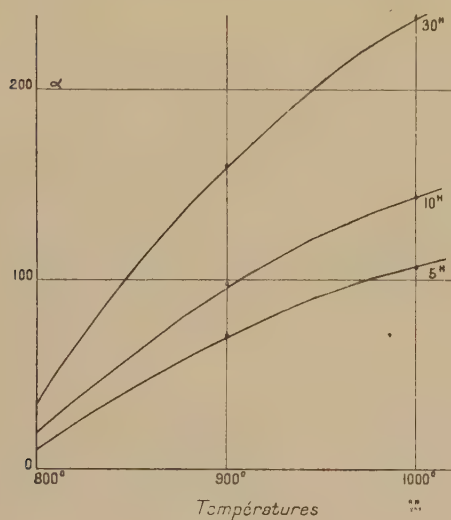
Désignation des mesures	Brut de cémentation	Trempé 875° à l'eau
Diamètre de l'empreinte en $1/100^{\circ}$ mm. faite par le cône de diamant sous 10 k.....	26,5	16
Dureté Rockwell (bille de $1/16''$ — 100 k.).....	B-87	> B-100
Dureté Rockwell (cône de diamant — 150 k.).....	—	C-56
Dureté sclérosopique.....	15 à 20	70-75
Dureté Brinell (bille de $\left\{ \begin{array}{l} d \text{ en mm.} \\ 10 \text{ mm. } 3000 \text{ k.} \end{array} \right. \Delta$	$\left\{ \begin{array}{l} 4,57 \\ 171 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,70 \\ 514 \end{array} \right.$

La cémentation par le vanadium communique à l'acier doux une dureté superficielle déjà importante avant tout traitement, puisqu'elle est peu inférieure à celle de l'acier demi-dur (C=0,35) recuit : pour ce dernier, on a, en effet : $\Delta=207$.

L'examen micrographique montre qu'après une trempe à l'eau à 875°, la zone superficielle de l'échantillon cémenté par le vanadium contient de

la martensite fine en bordure, plus grosse vers le centre, et de petits rognons de troostite. La dureté en surface est alors élevée puisqu'elle dépasse celle de l'acier demi-dur trempé (C = 0,35) qui donne $\Delta=495$, après trempe à l'eau à 850°.

Cette augmentation de dureté superficielle mérite d'être tout spécialement signalée, comme une caractéristique très intéressante.



Variation de l'indice d'oxydation α :

Fig. 125. — En fonction de la température.

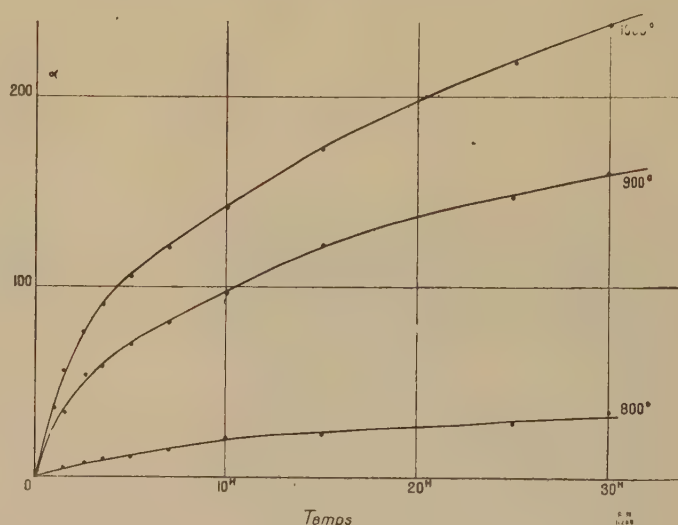


Fig. 126. — En fonction du temps.

Tableau III. — Résistance à l'oxydation à haute température (Vanadium)

Temps de chauffage en heures	800°				900°				1000°			
	P = 7,9694				P = 7,8453				P = 7,4875			
	P'	P' - P	α	Observations	P'	P' - P	α	Observations	P'	P' - P	α	Observations
1	7,9832	13,8	3,9	Oxydé (gris noir)	7,9165	71,2	20,2	Oxydé, (gris noir)	7,6181	130,6	37,1	Boursoufflé et écaillé
1,30	7,9877	18,3	5,2	—	7,9583	113,0	32,1	—	7,691	203,5	57,8	—
2,30	7,995	25,6	7,3	—	8,0365	191,2	54,3	Boursoufflé et écaillé	7,7582	270,7	76,9	—
3,30	8,0055	36,1	10,02	—	8,0555	210,2	59,7	—	7,813	325,5	92,4	—
5	8,012	42,6	12,1	Traces d'écaillage	8,0942	248,9	70,7	—	7,8416	354,1	100,6	Très écaillé et très boursoufflé
7	8,0215	52,1	14,8	—	8,1362	290,9	82,6	—	7,9138	426,3	121,1	—
10	8,0405	71,1	20,2	Très écaillé	8,187	341,7	97,0	Très boursoufflé et très écaillé	7,9905	503,0	142,8	—
15	8,0492	79,8	22,7	—	8,2828	437,5	124,2	—	8,099	611,5	173,7	—
25	8,074	104,6	29,7	—	8,3655	520,2	147,7	—	8,2566	769,1	218,5	—
30	8,0969	127,5	36,2	—	8,4115	566,2	160,8	—	8,329	841,5	239,0	—

S = Surface de l'échantillon en cm^2 .
 P = Poids initial en grammes.
 P' = Poids après chauffage en grammes.
 $P' - P$ = Augmentation de poids en milligrammes (poids d'oxygène fixé).
 $\alpha = \frac{(P' - P) \text{ mmg.}}{S \text{ cm}^2}$ = Indice d'oxydation.

Tableau IV. — Corrosion par l'eau et par les acides (Vanadium)

Eau P' = 3,8864 S = 3,59				Acide chlorhydrique dilué (50%) P' = 4,0657 S = 3,65				Acide sulfurique (33° B) P' = 4,3679 S = 4,21				Acide nitrique (18° B) P' = 3,9896 S = 3,58			
Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p
3 jours	3,8855	0,9	0,25	5'	4,0650	0,7	0,2	15'	4,3506	17,3	4,1	5'	3,8619	127,1	35,6
15 —	3,8825	3,9	1,1	30'	4,0624	3,3	0,9	30'	4,3297	38,2	9,1	15'	3,4695	520,1	145,2
24 —	3,8815	4,9	1,4	1 heure	4,0603	5,4	1,5	1 heure	4,2995	68,4	16,2	45'	2,9582	1031,4	288,1
35 —	3,8795	6,9	1,9	2 —	4,0567	9,0	2,4	2 —	4,2303	137,6	32,6				
46 —	3,8786	7,8	2,2	5 —	4,0330	32,7	8,9	5 —	4,0753	292,6	69,5				
59 —	3,8765	9,9	2,7	10 —	4,0269	38,8	10,0	10 —	3,8752	492,7	117				
				1 jour	4,0101	55,6	15,2	1 jour	3,5800	787,9	187,1				
				3 —	3,9697	96,0	26,3	2 —	3,1189	1249,0	296,6				
				5 —	3,9179	147,8	40,4	5 —	2,6896	1678,3	398,6				
				10 —	3,6834	382,3	104,7								
				20 —	3,2955	770,2	211,0								

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P' = Poids initial en grammes.
 P'' = Poids après corrosion en grammes.
 P' - P'' = Perte de poids en milligrammes.
 $p = \frac{P' - P''}{S \text{ cm}^2}$ = Indice de corrosion.

B. — RÉSISTANCE AUX ACTIONS OXYDANTES A HAUTE TEMPÉRATURE.

Le tableau III résume les résultats trouvés (voir figures 125 et 126).

Moins oxydable que l'acier doux non cimenté pour la température de 800°, l'acier doux cimenté par le vanadium s'oxyde beaucoup plus rapidement lorsqu'on atteint les températures de 900° et de 1.000°.

C. — FACILITÉ DE POLISSAGE.

Après polissage, l'acier doux cimenté par le vanadium présente un poli spéculaire un peu plus clair que celui de l'acier doux non cimenté et poli. Cependant il présente quelques reflets noirs et semble se ternir assez facilement au contact de l'air; on voit également apparaître au bout de quelque temps d'exposition de très légères piquûres de rouille.

D. — CORROSIONS PAR L'EAU ET PAR LES ACIDES.

Les résultats trouvés sont exprimés dans le tableau IV.

1° *Enrouillement*. — La cémentation par le vanadium retarde un peu l'enrouillement de l'acier doux.

2° *Corrosions par les acides*. — Les échantillons d'acier doux cimenté par le vanadium sont relativement peu attaquables par l'acide chlorhydrique (50 %), par contre, leur attaquabilité est extrêmement grande dans l'acide sulfurique (33° B) et dans l'acide nitrique (18° B). A noter cependant que pour ce dernier acide l'attaquabilité est plus faible

que pour l'acier doux non cimenté. On a, en effet, au bout de 45 minutes :

- a) Acier doux non cimenté : $p = 795,8$.
- b) Acier doux cimenté par le vanadium : $p = 288,1$.

III. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les résultats que nous venons d'exposer permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° La cémentation des produits ferreux par le vanadium se traduit par une couche superficielle de solution solide dont l'épaisseur croît avec le temps et la température de chauffage et quand la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cimenter décroît.

2° La cémentation par le vanadium communique aux produits ferreux les propriétés particulières suivantes :

- a) Une dureté appréciable, brut de cémentation et après trempe.
- b) Un enrouillement par l'eau un peu plus faible que celui des produits non cimentés.
- c) Une attaquabilité plutôt faible par l'acide chlorhydrique (50 %).

B. — COBALT.

Comme nous l'avons déjà signalé, la cémentation par le cobalt présente de grandes analogies avec la cémentation par le vanadium, tout au moins en ce qui concerne le mode de diffusion.

Le plan suivi et les conditions expérimentales étant rigoureusement semblables dans les deux cas, nous nous contenterons de signaler ici les résul-

tats, en renvoyant au paragraphe précédent pour ce qui est du procédé opératoire.

Le ciment employé était du cobalt pur réduit en poudre très fine. On peut noter, dès maintenant, que le cobalt s'agglomère même dès la température de 800°. A la sortie du tube de cémentation, la poudre et l'échantillon forment un bloc très

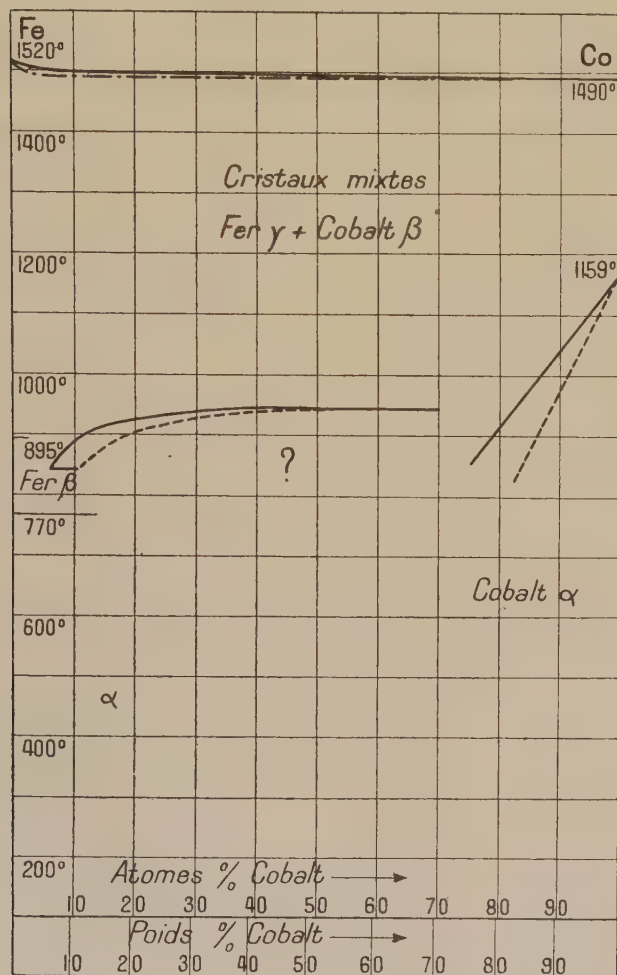


Fig. 127. — Diagramme fer-cobalt.

compact, qui se brise d'ailleurs sous le doigt : le ciment, qui n'adhère pas en surface de l'échantillon, est blanc argent, bien plus brillant qu'avant cémentation; quant aux échantillons cémentés, ils sont d'un blanc argent mat, d'un très bel aspect.

1° ETUDES THÉORIQUES DES PRINCIPAUX FACTEURS.

Diagramme fer-cobalt. — Ce diagramme est donné par la figure 127. Il est dû à Guertler. Il comporte une seule solution solide Fer-cobalt.

Au point de vue transformation magnétique, il est intéressant de remarquer que le point de transformation du fer est légèrement relevé par addition de cobalt, tandis que le point de transformation du cobalt est abaissé par la présence du fer, mais on n'observe pas de point inférieur à 800°.

Comme pour le vanadium, l'examen de ce diagramme permet de prévoir, *a priori*, que la cémentation des alliages ferreux par le cobalt se traduira par la formation d'une zone de solution solide de cobalt dans le fer. C'est d'ailleurs ce que prouvent les résultats expérimentaux qui vont suivre.

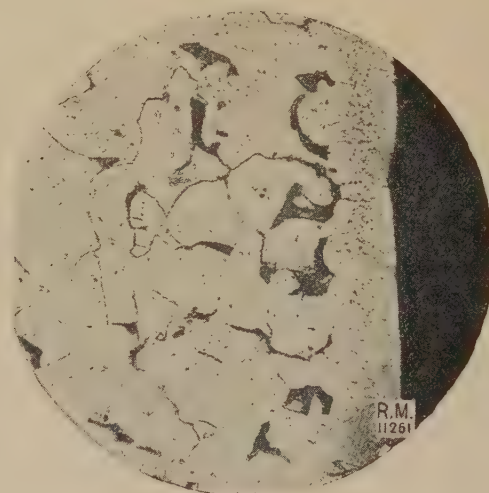


Fig. 128. — Acier doux (C=0,15 %) cémenté à 1.000° pendant 5 heures. $\times 200$.

A. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DU TEMPS.

Mêmes conditions expérimentales que pour le vanadium; cependant nous devons dire que dès la température de 800°, la cémentation se traduit par un liseré de solution solide.

L'épaisseur de cette zone croît avec le temps et avec la température de chauffage.

Elle est nettement mise en évidence dans la figure 128.

Dans le cas du vanadium, nous avons particulièrement insisté sur la formation d'eutectique, principalement pour des cémentations prolongées. Pour le cobalt, on constate également la formation d'eutectique, mais en quantité extrêmement faible (due probablement à la présence d'oxyde de carbone), d'ailleurs en aucun cas ce phénomène ne vient à l'encontre de la diffusion du cobalt, antagonisme qui a lieu quand il s'agit du vanadium.

CONCLUSION.

Quand le temps et la température de chauffage croissent, la zone de solution solide croît en épaisseur. Les résultats sont résumés dans le tableau I et les courbes de la figure 129 A et B.

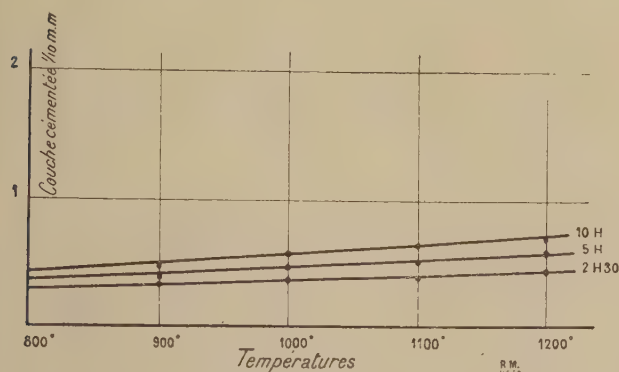


Fig. 129 A. — Influence de la température.

Tableau I.

Influence de la température et du temps de chauffage

Température de chauffage	Epaisseur de la zone de solution solide en m/m		
	Temps de chauffage		
	2 h. 30	5 heures	10 heures
800°	0,030	0,040	0,045
900°	0,035	0,045	0,047
1000°	0,038	0,050	0,060
1100°	0,040	0,055	0,065
1200°	0,045	0,060	0,070

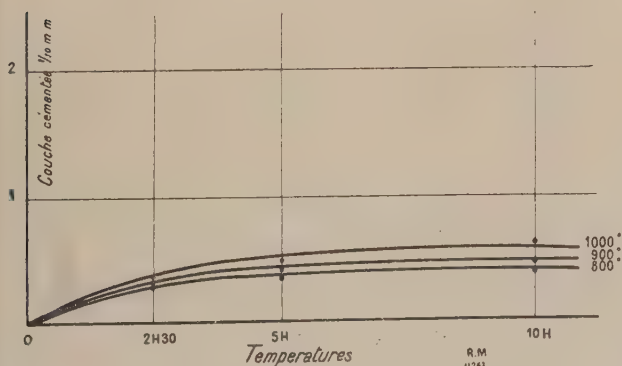


Fig. 129 B. — Influence du temps.

REMARQUE.

Un examen très attentif de la figure 128 nous montre que la zone de solution solide, où l'on voit très nettement par place le joint des polyèdres, est bordée par un liseré, très étroit, mais beaucoup plus brillant que le reste de la couche cimentée.

Cette observation, nous l'avons faite dans tous nos examens micrographiques relatifs à des échantillons d'acier doux cimentés par le cobalt, surtout pour les opérations de longue durée et à température élevée.

Nous eûmes, dès le début de ces recherches, la ferme conviction qu'on avait à faire à une combinaison de fer et de cobalt. Pour déterminer les lois du développement de cette nouvelle zone de cons-

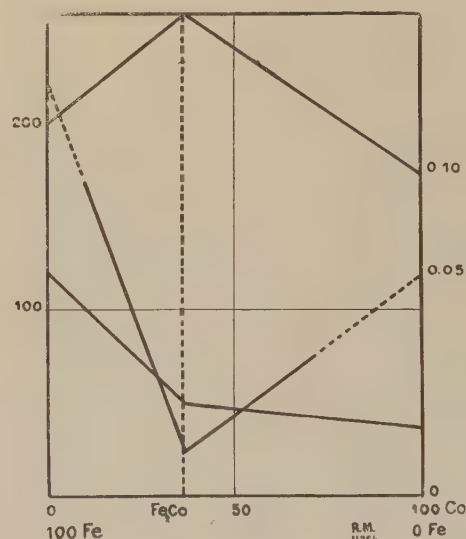


Fig. 130. — Aimantation à saturation et constantes de Curie (Weiss).
(Deux courbes pour fer β et fer γ .)

tituant, nous fîmes de nombreuses expériences, mais les résultats contradictoires obtenus ne permirent pas de tirer de conclusions dans ce sens.

Cependant, l'irrégularité des bords de la pièce cimentée, observée au microscope, la rugosité de sa surface, vue à la loupe, nous prouva bientôt qu'une couche externe existait bien après cmentation, mais qu'elle s'écaillait extrêmement facilement. Cela expliquait pourquoi on constatait tantôt des traces, ou tantôt un liseré d'épaisseur appréciable de constituant, qui, très fragile et très brillant, était très probablement une combinaison fer-cobalt.

En réalité, nos expériences confirmaient les travaux de Weiss et de ses élèves, travaux dont nous

eûmes connaissance après nos premières recherches. Tandis que sur le diagramme fer-cobalt représenté par la figure 127, ne sont indiqués que les points de Curie (perte du magnétisme), Weiss a établi les courbes de l'aimantation à saturation au zéro absolu et les constantes de Curie (fig. 130).

Ces courbes présentent des points anguleux qui montrent l'existence de la combinaison Fe^2Co . Donc le cobalt est bien susceptible de donner une combinaison définie avec le fer, puisque l'examen micrographique la révèle et que les essais physiques la déterminent et la mettent nettement en évidence.



Fig. 131. — Fonte grise cémentée à 900° pendant 5 heures. $\times 100$.

B. — INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ALLIAGE FERREUX A CÉMENTER.

Mêmes alliages que pour le vanadium : fer électrolytique, acier demi-dur, acier dur, fonte grise.

1° *Fer électrolytique* ($C=0$). — Dans le cas du fer électrolytique on ne peut déterminer exactement l'épaisseur de la zone affectée par la cémentation, ceci pour les raisons précédemment exposées dans le cas du vanadium et du molybdène. On observe la présence de quelques traces d'eutectique.

2° *Acier demi-dur* ($C=0,35$). — Dans ce cas, nous avons noté l'existence d'un liseré de solution solide dont l'épaisseur croît quand la température augmente. La teneur en carbone de l'alliage fer-

reux retarde donc le développement de la zone caractérisant la diffusion, car toutes choses égales d'ailleurs, les couches obtenues dans le cas de l'acier demi-dur sont moins importantes que dans le cas de l'acier doux.

3° *Acier eutectoïde* ($C=0,80$). — On constate encore la croissance de l'épaisseur de la zone de solution solide avec la température qui n'apparaît d'ailleurs qu'à partir de 1.000°. De plus, dans les conditions expérimentales identiques, l'épaisseur de la couche cémentée est toujours inférieure à celle obtenue dans le cas de l'acier doux et de l'acier demi-dur.

4° *Fonte grise*. — La figure 131 donne l'aspect d'une cémentation opérée à 900° pendant 5 heures.

Sur les bords, on note une zone claire, présentant quelques nodules de graphite, mais c'est surtout la zone eutectique venant immédiatement après qui renferme les plus gros nids de graphite. Après cette seconde zone on retrouve la structure ordinaire.

CONCLUSIONS.

Nous pouvons donc conclure que l'élévation de la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter fait décroître l'épaisseur de la zone de solution solide caractérisant la diffusion.

Les résultats exposés précédemment sont résumés dans le tableau II. Les épaisseurs de cémentation trop faibles ne permettent pas d'établir les courbes représentatives du phénomène d'une façon suffisamment nette.

Tableau II. — Influence de la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter.

Chauffage 5 heures	Fer électrolytique $C = 0 \%$	Acier de cémentation $C = 0,15 \%$	Acier demi dur $C = 0,35 \%$	Acier eutectoïde $C = 0,80 \%$
	Épaisseur de la zone de solution solide en m/m			
900°	?	0,045	0,030	traces
1000°	0,055 (?)	0,050	0,035	0,015
1100°	0,075 (?)	0,055	0,040	0,020

II. — ETUDE DES PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES FERREUX CÉMENTÉS PAR LE COBALT.

(Voir chapitre III, description des méthodes.)

A. — DURETÉ SUPERFICIELLE.

Nous avons trouvé les résultats suivants ;

Désignation des mesures	Brut de cémentation	Trempé 875° à l'eau
Diamètre de l'empreinte en 1/100° mm. faite par le cône de diamant sous 10 k.....	32	19
Dureté Rockwell (bille de 1/16" — 100 k.).....	B-64	> B-100
Dureté Rockwell (cône de diamant — 150 k.).....	—	C-37
Dureté sclérosopique.....	—	40-45
Dureté Brinell (bille de ϕ en mm. 10 mm. 3000 k.) } Δ	5,55	3,50
	114	302

La cémentation par le cobalt ne communique pas à l'acier doux d'accroissement de dureté superficielle, à l'état brut de cémentation. Après trempé, la dureté est assez fortement augmentée : le microscope révèle alors en surface une légère zone osmonditique.

B. — RÉSISTANCE AUX ACTIONS OXYDANTES A HAUTE TEMPÉRATURE.

Le tableau III donne les résultats trouvés (voir figures 132 et 133).

Moins oxydable que l'acier doux non cémenté pour la température de 800°, l'acier doux cémenté

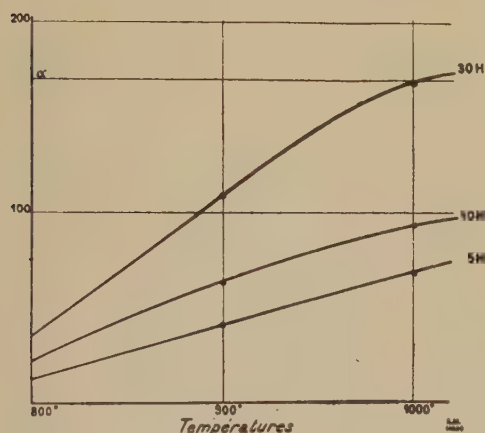


Fig. 132. — En fonction de la température.

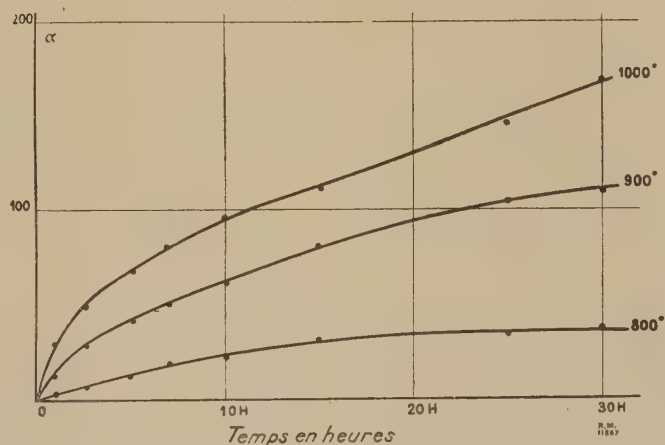


Fig. 133. — En fonction du temps.

Variation de l'indice d'oxydation α :

Tableau III. — Résistance à l'oxydation à haute température (Cobalt)

Temps de chauffage en heures	800°				900°				1000°			
	P = 7,530				P = 7,7516				P = 7,566			
	P'	P'—P	α	Observations	P'	P'—P	α	Observations	P'	P'—P	α	Observations
1	7,5405	10,5	2,9	Gris brillant	7,8207	69,1	19,6	Gris brillant	7,6719	105,9	30,1	Oxydé
1,30	7,548	18,0	5,1	—	7,836	84,4	24,0	—	7,7105	144,5	41,0	—
2,30	7,5568	26,8	7,6	—	7,8577	106,1	30,2	—	7,7416	175,6	49,9	—
3,30	7,5684	38,4	10,9	—	7,8785	126,9	36,0	—	7,7735	207,5	58,9	—
5	7,582	52,0	14,8	—	7,905	153,4	43,5	—	7,806	240,0	68,2	—
7	7,598	68,0	19,3	—	7,941	189,4	53,8	—	7,8479	281,9	80,1	—
10	7,6138	83,8	23,8	—	7,9715	219,9	62,4	Traces d'écaillage	7,903	337,0	95,7	Traces d'écaillage
15	7,6438	113,8	32,2	Traces d'écaillage	7,0436	292,0	82,9	—	7,9635	397,5	112,9	—
25	7,656	126,0	35,8	—	8,1196	368,0	104,5	—	8,0805	514,5	146,8	—
30	7,6655	135,5	38,5	—	8,1405	388,9	110,4	—	8,157	591,0	167,8	—

S = Surface de l'échantillon en cm^2 .
 P = Poids initial en grammes.
 P' = Poids après chauffage en grammes.
 $P' - P$ = Augmentation de poids en milligrammes (poids d'oxygène fixé).
 $\alpha = \frac{(P' - P) \text{ mmg.}}{S \text{ cm}^2}$ = Indice d'oxydation.

par le cobalt s'oxyde plus rapidement lorsqu'on atteint la température de 900°. Pour la température de 1.000° la cémentation n'a presque plus d'influence, on note cependant un léger retard à l'oxydation (pour 1.000°-30 heures, acier doux cémenté : $p=167,8$; acier doux non cémenté : $p=179,9$).

C. — FACILITÉ DE POLISSAGE.

Le polissage de l'acier doux cémenté par le cobalt donne un poli spéculaire à reflets noirs, rappelant celui de l'acier non cémenté. A noter que le poli obtenu se ternit assez rapidement à l'air et se pique facilement de rouille.

D. — CORROSION PAR L'EAU ET PAR LES ACIDES.

Les résultats trouvés sont exprimés dans le tableau IV.

1° *Enrouillement*. — L'enrouillement de l'acier doux cémenté par le cobalt est sensiblement le même que celui de l'acier doux non cémenté.

2° *Corrosion par les acides*. — Les échantillons de l'acier doux cémentés par le cobalt sont beaucoup moins attaquables par l'acide chlorhydrique

(50 %) et par l'acide nitrique (18° B) que l'acier doux non cémenté. L'attaquabilité par l'acide sulfurique (33° B) est particulièrement faible. On a, en effet, au bout de 5 jours :

- a) Acier doux cémenté par le cobalt : $p=60,6$.
- b) Acier doux non cémenté : $p=126,7$.

III. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les résultats que nous venons d'exposer permettent de tirer les conclusions suivante :

1° La cémentation des produits ferreux par le cobalt se traduit par une couche superficielle de solution solide dont l'épaisseur croît avec le temps et la température de chauffage et quand décroît la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter.

2° La cémentation par le cobalt communique aux produits ferreux les propriétés particulières suivantes :

- a) Une dureté appréciable après trempe.
- b) Une attaquabilité assez faible par l'acide chlorhydrique (50 %) et très faible par l'acide sulfurique (33° B).

Tableau IV. — Corrosion par l'eau et par les acides (Cobalt)

Eau P' = 3,858 S = 3,55				Acide chlorhydrique dilué (50%) P' = 3,8060 S = 3,43				Acide sulfurique (33° B) P' = 3,7951 S = 3,45				Acide nitrique (18° B) P' = 3,8911 S = 3,54			
Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p
3 jours	3,857	1,0	0,3	5'	3,8055	0,5	0,15	15'	3,7940	1,1	0,3	5'	3,7187	172,4	48,7
15 —	3,8535	4,5	1,2	30'	3,8046	1,4	0,4	30'	3,7939	1,2	0,3	15'	3,3559	535,2	151,1
24 —	3,852	6,0	1,6	1 heure	3,8040	2,0	0,6	1 heure	3,7993	1,8	0,5	45'	2,9143	976,8	275,9
35 —	3,8502	7,8	2,1	2 —	3,8032	2,8	0,8	2 —	3,7923	2,8	0,8				
46 —	3,8482	9,8	2,7	5 —	3,8000	6,0	1,6	5 —	3,7895	5,6	1,6				
59 —	3,8445	13,5	3,8	10 —	3,7937	12,3	3,4	10 —	3,7769	18,2	5,2				
				1 jour	3,7905	15,5	4,3	1 jour	3,7309	64,2	18,6				
				3 —	3,6504	155,6	43,8	2 —	3,6621	133,0	38,2				
				5 —	3,5053	360,7	84,7	5 —	3,5857	209,4	60,6				
				10 —	3,3981	407,9	114,9	10 —	3,4671	328,09	95,1				
				20 —	3,0595	740,5	210,2	20 —	3,1900	605,1	175,4				

S = Surface de l'échantillon en cm².
P' = Poids initial en grammes.
P'' = Poids après corrosion en grammes.
P' - P'' = Perte de poids en milligrammes.
 $p = \frac{(P' - P'')}{S \text{ cm}^2}$ = Indice de corrosion.

Cémentation des alliages ferreux par le bore

○ ○ ○

L'étude des alliages et des composés du bore avec les métaux a déjà fait l'objet d'un certain nombre de recherches, dont on trouvera un résumé complet dans un très intéressant mémoire de M. Paul Haenni sur « Le bore dans l'aluminium et les alliages d'aluminium » (1).

Parmi ces travaux il en est qui intéressent particulièrement cette thèse : ceux qui ont trait au diagramme fer-bore, et ceux qui décrivent des procédés de « boruration » ou cémentation des alliages métalliques par le bore; nous allons les analyser ici succinctement avant de décrire nos recherches personnelles traitant les mêmes questions.

I. — ÉTUDE DES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS DE « BORURATION » ET DU DIAGRAMME FER-BORE.

En 1914, Hannessen décrit un diagramme fer-bore allant seulement jusqu'à 8 % de bore (2), puis en 1915, N. Tschischewsky et Herdt publient également un diagramme fer-bore (3). C'est après ce dernier travail, en 1916, que le professeur N. Tschischewsky signala la possibilité de cémenter du fer par le bore (4). Voici le résumé de ce mémoire :

L'examen du diagramme fer-bore (diagramme publié l'année précédente) permet de croire que les alliages fer-bore coulés ne sont pas entièrement formés par du borure de fer, mais qu'il reste une partie sous forme de solution solide; il semble donc possible de pouvoir cémenter le fer par le bore, comme on le fait par le carbone.

Les alliages fer-bore présentant une dureté appréciable, l'intérêt d'un tel procédé serait donc de communiquer au fer une grande dureté superficielle et cela sans autres traitements. L'auteur réalisa ses essais de « boruration » sur un acier doux dont la composition était la suivante :

C=0,12
Si=0,02
Mn=0,16
P=0,06
S=0,04

Le ciment employé sous forme de poudre était constitué par du bore amorphe ou mieux, car beaucoup moins cher, par du ferro-bore à 19 % de bore. L'acier doux était façonné en petits cubes comportant au centre un trou de profondeur égale à la moitié de la longueur du côté du cube : cette cavité était remplie de ciment et fermée par un couvercle appliqué au moyen d'une presse hydraulique.

Le chauffage s'opérait dans un four « Heraüs », dans lequel était fait le vide au moyen d'une pompe à mercure; de cette façon on n'avait pas à craindre l'oxydation de l'acier. Les températures étaient mesurées au moyen d'un pyromètre Le Chatelier.

D'après l'auteur, un chauffage de deux heures à 950° donne une pénétration de 1 mm., cela dans le cas du bore amorphe; avec le ferro-bore, la vitesse de diffusion était plus rapide.

L'examen micrographique révèle après cémentation la formation d'une bande compacte de « perlite au bore » (« borie pearlite ») avec « une mince couche à structure cristalline » : le bore forme avec le fer une solution solide. Comme on peut le voir, ce mémoire est purement d'ordre qualitatif; très succinct, il ne renferme aucuns résultats numériques et ne contient que quelques microphotographies. L'auteur le reconnaît d'ailleurs, puisqu'il ne donne pas de conclusion et qu'il termine par cette phrase : « Afin de rendre le procédé de la cémentation par le bore susceptible d'emplois industriels, il serait nécessaire d'opérer une série de recherches sur les conditions les plus convenables à réaliser pour arriver à ce but. »

En 1924, MM. T. P. Campbell et H. Fay (1) publièrent un mémoire sur « la cémentation de

(1) Revue de Métallurgie, n° 6, 1926 (Mémoires, p. 342).

(2) Zeitschrift für anorg., Chem., t. LXXXIX, p. 260 (1914).

(3) Journal of the Russian Metallurgical Society, n° 4, 1915 (Iron Age, aug. 1916).

(4) The Case Hardening of Iron by Boron », Iron and Steel Inst., 1917, I, p. 185.

(1) Industrial and Engineering Chemistry, vol. 16, n° 7, p. 719-723 (1924). Revue de Métallurgie. Extraits 1925, n° 4, p. 172.

l'acier par le bore et par l'azote ». Des échantillons d'acier extra-doux étaient placés dans un cylindre rempli de ferro-bore (14,14 % de bore) et chauffés dans un four électrique à des températures variant de 800° à 1.200°. Après refroidissement on exécutait une passe de tour à la surface des échantillons « borurés », afin de déterminer la pénétration; l'examen micrographique et la mesure de la dureté (Brinell et Shore) venaient compléter cette détermination. Les auteurs concluent que la cémentation de l'acier par le bore commence à 800° et passe par un maximum vers 1.100°, la dureté superficielle restant toujours inférieure à celle obtenue par cémentation par le carbone.

Le ciment employé était constitué par du bore amorphe préparé par la méthode de Moissan. Les alliages soumis à la cémentation étaient des aciers à différentes teneurs en carbone, à savoir :

C=0,75 %; C=0,115 %; C=0,40 %; C=0,95 %.

Les expériences étaient réalisées entre 900° et 1.100° pendant un temps variant de 1 à 16 heures.

L'auteur admet les conclusions suivantes :

1° Dans l'air, la boruration ne se produit pas, il faut une atmosphère gazeuse carbonée, l'hydrogène ou mieux, le vide.

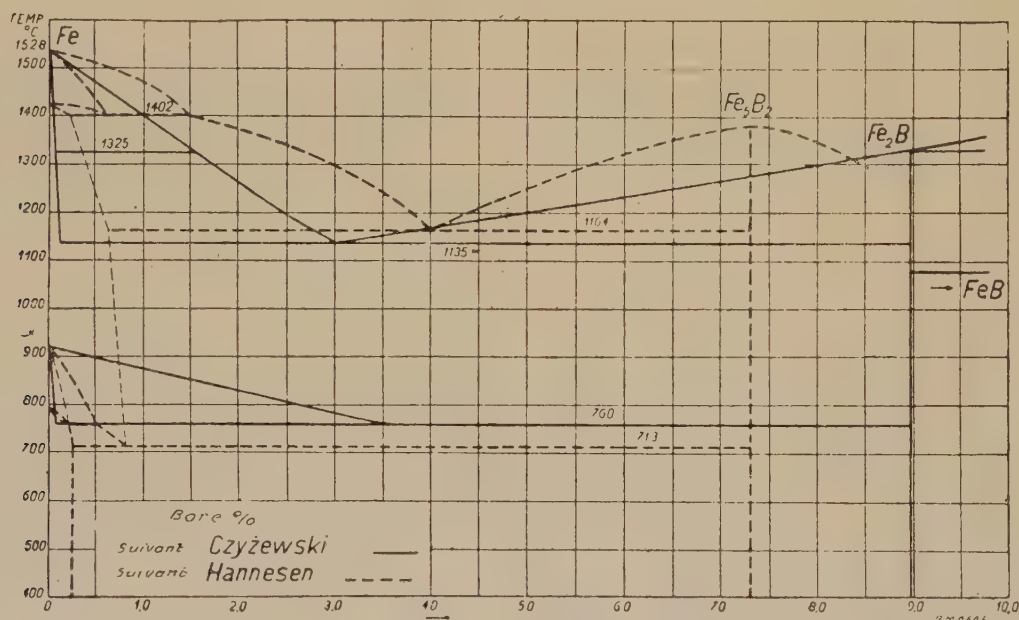


Fig. 134. — Diagramme fer-bore d'après Czyżewski (Tschischewsky) et Hannesen.

En plus des expériences que nous venons de décrire, MM. Campbell et Fay indiquent des résultats relatifs à la « nitruration » combinée à la « boruration », ainsi qu'une méthode de préparation du ferro-bore à 40 % de bore, en partant de l'acide borique.

Plus récemment, en 1925, parut un nouveau travail sur la « boruration » du fer, décrivant également la cémentation du nickel et du cobalt par le bore. Voici le résumé de ces recherches dues à Feszczenko-Czopowsk. Nous ne signalerons ici que les résultats relatifs aux alliages ferreux (2).

(2) Trav. Ac. des Mines de Cracovie, fasc. V, 1925. Revue de Métallurgie, n 6, 1926 (Extrait, p. 267),

2° La boruration se manifeste par l'apparition du « borure », ou plus exactement de la solution solide saturée de bore dans le fer α , sous forme d'aiguilles. Cette boruration est très irrégulière quant à sa progression avec la température.

3° Pour l'acier hypereutectoïde, il y a formation d'un alliage Fe-C-B, la perlite libre diminue dans la couche borurée : il en résulte une apparence de « décémentation » (1).

4° La zone cémentée est très fragile et s'écaille même sous de très faibles actions mécaniques.

(1) Phénomène déjà signalé plusieurs fois au cours de ce travail (chrome, molybdène, tantale, etc.).

5° Le mécanisme de la « boruration » du fer est le suivant ; si l'on adopte le diagramme de Czyzewski (Tscheschewsky) (fig. 134). Entre 900° et 1.100° le bore se dissout dans le fer γ : lorsque la température s'abaisse, des cristaux se séparent de la solution solide du bore dans le fer α , avec des teneurs variant de 0 à 0,08 % de bore, quand la température s'abaisse de 906° à 760°. Le reste de la solution solide du bore dans le fer γ donne, à 760°, un eutectique constitué par les cristaux saturés de la solution solide (à 0,08 % B) et par le composé défini Fe^2B .

On se rend compte, par ce court aperçu, que cette étude constitue déjà une contribution importante à l'étude de la « boruration ». Nos recherches personnelles sur la question étaient terminées quand le mémoire précité nous est tombé entre les mains. Nous avons alors constaté que nos conclusions différaient peu de celles exposées ci-dessus. Nous en reparlerons d'ailleurs dans le courant de ce chapitre.

Pour être complet dans notre exposé, nous devons également signaler le diagramme cité par Guertler (1) (fig. 135). Il est très sensiblement le même que celui de Hannesen (voir fig. 134).

En résumé, le diagramme fer-bore présente les zones suivantes :

1° Une zone de solution solide B-Fe, dont les limites varient suivant les auteurs, à savoir :

- De 0 % à 0,08 de bore, d'après Czyzewski.
- De 0 % à 0,2 % de bore, d'après Hannesen et Guertler.

2° Une zone de solution solide plus eutectique ayant pour limites :

- De 0,08 % à 3 % de bore, d'après Czyzewski.
- De 0,2 % à 4 % de bore, d'après Hannesen.

3° Un eutectique (solution solide + combinaison Fe^2B^n) correspondant :

- A 3 % de bore, d'après Czyzewski.
- A 4 % de bore, d'après Hannesen.

4° Une zone d'eutectique + combinaison Fe^2B^n , ayant pour limite :

- De 3 % à 8,95 % de bore, d'après Czyzewski.
- De 4 % à 7,30 % de bore, d'après Hannesen.

5° Une combinaison Fe^2B^n qui aurait pour composition :

- Fe^2B , d'après Czyzewski, et correspondrait à 8,95 % de bore.
- Fe^2B^2 , d'après Hannesen, et correspondrait à 7,30 % de bore.

En outre, Czyzewski signale l'existence d'une

combinaison de formule FeB , qui correspondrait à une teneur en bore supérieure à 10 %.

L'examen de ce diagramme permet donc de prévoir que la zone cémentée sera formée d'abord par une solution solide et de l'eutectique, puis, corres-

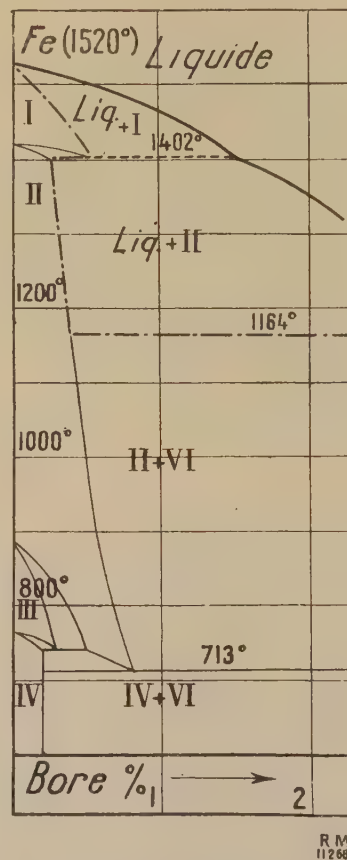


Fig. 135. — Diagramme fer-bore (Guertler).
IV solution solide bore-fer ;
IV + VI solution solide bore-fer + eutectique.
(VI combinaison Fe^2B^n).

pondant à une teneur pour cent en bore plus élevée, par une combinaison constituée par un borure de fer Fe^2B^n (Fe^2B ou Fe^2B^2). C'est ce que l'expérience a confirmé.

La méthode expérimentale employée décrite dans les chapitres précédents a parfaitement réussi pour le bore : nous avons ainsi évité l'emploi de l'hydrogène ou encore la cémentation dans le vide, qui constituent toujours une complication.

Feszcenko-Czopowski signale que la « boruration » accomplie en milieu carboné donne lieu à deux phénomènes distincts : 1° la cémentation par le carbone ; 2° la cémentation par le bore ; nous n'avons rien constaté de semblable dans nos recher-

(1) Métallographie, ch. XXI, p. 745.

INFLUENCE DU TEMPS ET DE LA TEMPERATURE

(Acier doux C=0,15 %)

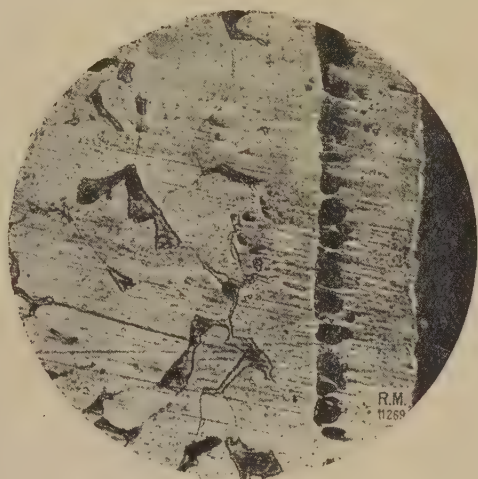


Fig. 136.
900°
2 heures
×200.

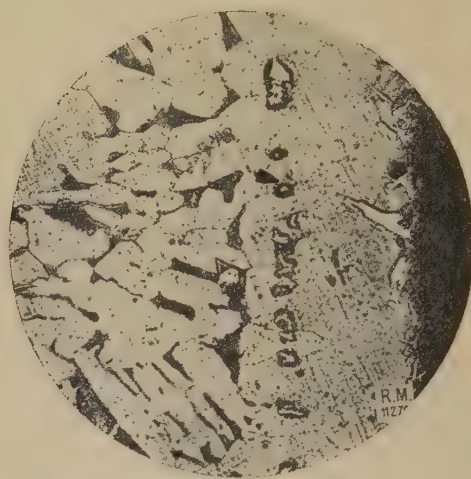


Fig. 137.
900°
10 heures
×200.

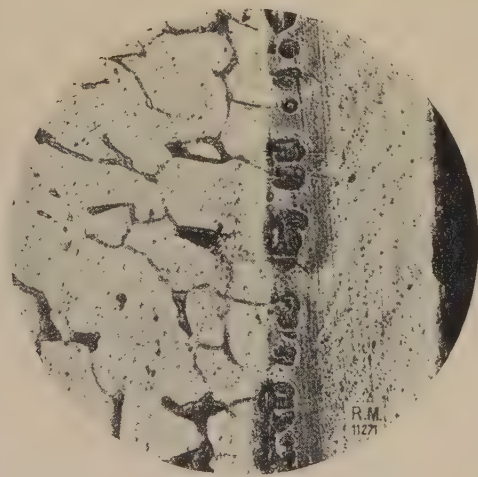


Fig. 138.
1.000°
2 heures
×200.



Fig. 139.
1.000°
10 heures
×200.

Attaque : solution alcoolique d'acide nitrique (4 %).

ches : notre procédé opératoire a nettement produit une boruration, l'acier ne voyant varier en aucun cas sa teneur en carbone.

Le ciment employé était constitué par de la poudre de ferro-bore. Cette poudre s'agglomère, mais n'adhère pas à la surface des échantillons.

Nos expériences ont été poussées jusqu'à 1.200°. Mais à cette dernière température, on constate très nettement qu'il y a eu fusion d'une partie de la

couche cimentée : cela est logique, puisque l'horizontale du solidus correspond à 1.145° (Czyzewsky) ou 1.165° (Hannesen-Guertler).

II. — ETUDE THÉORIQUE DES PRINCIPAUX FACTEURS.

A. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Pour des durées constantes de 2 h. 30, 5 heures et 10 heures, nous avons réalisé une série de cémentations aux températures suivantes : 800°,

900°, 1.000°, 1.100°, 1.200°, sur les cylindres d'acier doux (C=0,15 %). Le ferro-bore employé comme ciment avait pour composition :

C=0,22 %; B=26,53 %.

Même mode opératoire que précédemment quant à l'examen micrographique, d'ailleurs résumé par les figures 136 à 139. Notons spécialement que vu la grande fragilité de la couche cimentée (présence de borure de fer), l'enchâssement dans un métal fusible des échantillons cimentés s'impose si on veut obtenir un bon polissage des bords en vue de l'examen au microscope.

Nos observations nous permettent de dire que la boruration se traduit comme permettait de le prévoir l'examen du diagramme. On observe d'abord une zone de solution solide sans carbone; dans cette première zone, le carbone de l'acier rentre probablement en jeu et c'est un alliage Fe-B-C que l'on obtient sous forme de solution de bore et de carbone dans le fer. On observe ensuite une série de plages d'eutectique coalescé, formé par la solution solide B-Fe et la combinaison Fe^mB^n , puis la zone de solution solide s'étend au delà. Cette dernière zone est particulièrement nette : cependant, moins attaquable que la ferrite, elle ne se résout en polyèdres orientés vers le centre de l'échantillon qu'après une attaque prolongée qui lui donne alors une teinte violacée et irisée (figure 136).

Pour des cémentations de longue durée (10 heures) on voit apparaître la combinaison; le borure de fer se présente sous forme d'aiguilles, remarquables par leur relief. A l'état de traces pour 800°-10 heures, elles deviennent beaucoup plus visibles pour 900°-10 heures. Pour les cémentations opérées à 1.000° et 1.100° pendant 10 heures, on ne note plus de zone à polyèdres, mais seulement une couche « borurée », constituée par de l'eutectique et de grandes aiguilles de borure de fer.

A 1.200°, on constate que la couche cimentée a subi une fusion partielle. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, cela est tout à fait en concordance avec les prévisions du diagramme, car on se trouve entre le liquidus et le solidus.

CONCLUSIONS.

De ce qui précède, on peut conclure relativement à l'influence de la température, que lorsque la température croît :

1° Pour des cémentations de faible et de moyenne durée (2 h. 30 et 5 heures), la couche cimentée (constituée par une solution solide et un eutectique) croît également en épaisseur.

2° Pour des cémentations de plus longue durée (10 heures), il y a formation de borure de fer, dont la quantité augmente, ce qui entraîne une croissance d'épaisseur de la couche cimentée.

A partir de 1.000°, on constate un accroissement de la cémentation, mais à 1.100° il y a ralentissement de cette augmentation d'épaisseur de la couche borurée. Ce phénomène est particulièrement visible sur les courbes de la figure 140.

Ajoutons encore que la température de 1.100° ne peut être dépassée sans provoquer un début de fusion de la couche cimentée. Enfin, notons que cette couche cimentée rendue très fragile par la présence de la combinaison, s'écaille facilement.

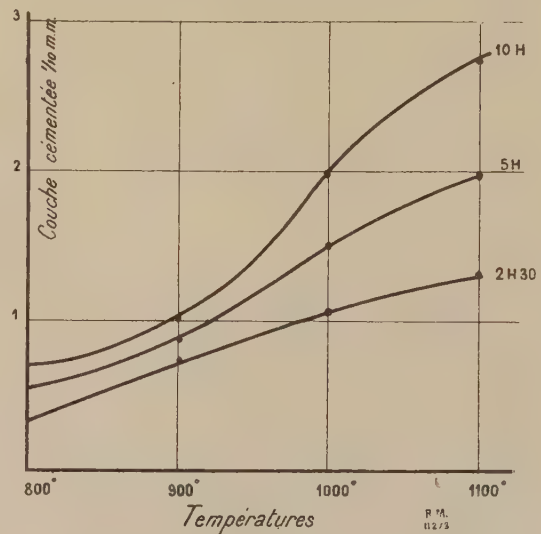


Fig. 140. — Influence de la température.

Nous sommes donc en parfait accord, d'une part, avec le diagramme et d'autre part, avec les auteurs ayant apporté une contribution à l'étude de la « boruration » des alliages ferreux.

Tableau I.

Influence de la température et du temps de chauffage

Température de chauffage	Epaisseur de la zone cimentée en m/m		
	Temps de chauffage		
	2 h. 30	5 heures	10 heures
800°	0,035	0,055	0,070
900°	0,070	0,085	0,095
1000°	0,100	0,150	0,200
1100°	0,125	0,180	0,270
1200°	Fusion	Fusion	Fusion

Nos résultats sont résumés dans le tableau I et les courbes de la figure 140.

B. — INFLUENCE DU TEMPS.

En considérant une série d'expériences faites à températures constantes : 800° , 900° , 1.000° , 1.100° et 1.200° , pendant des temps variables, 2 h. 30, 5 heures et 10 heures, les expériences précédentes permettent d'établir l'influence du temps.

L'examen micrographique résumé par les figures 136 à 139 permet de conclure que lorsque la durée de chauffage croît :

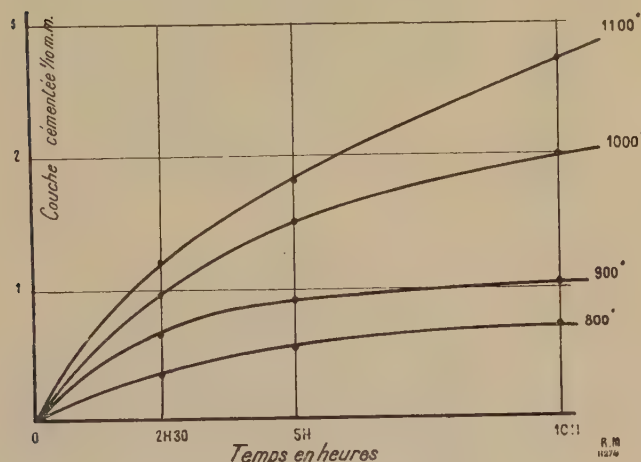


Fig. 141. — Influence du temps.

1° Jusqu'à 5 heures, la zone de solution solide plus eutectique se développe.

2° Au-dessus de 5 heures, il y a apparition de borure de fer en quantité plus ou moins grande, suivant que la température de chauffage est plus ou moins élevée.

Ces résultats sont exprimés dans le tableau I et dans les courbes de la figure 141.

C. — INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ALLIAGE FERREUX A CÉMENTER.

Nos expériences ont consisté en des cémentations d'une durée constante de 5 heures sur les alliages ferreux suivants :

- Fer électrolytique ($C=0$) recuit.
- Acier ordinaire demi-dur ($C=0,35$) laminé recuit.
- Acier ordinaire eutectoïde ($C=0,80$) laminé recuit.

d) Fonte grise (même composition que précédemment).

La poudre de ferro-bore employée comme ciment avait la composition signalée au paragraphe précédent.

1° Fer électrolytique ($C=0$). — La figure 142 donne l'aspect du fer électrolytique cémenté à 900° pendant 5 heures.

La cémentation se traduit par une zone de solution solide comportant des plages d'eutectique : autrement dit, le mode de diffusion est le même que pour l'acier doux.

A noter que pour toutes les températures de cémentation (800° à 1.100°) la couche cémentée se résout nettement en polyèdres orientés; de plus, nous n'avons jamais constaté l'existence de plage de perlite aux joints des polyèdres de ferrite. La cémentation par le carbone, signalée par Feszczenko-Czopowsk, dans le mémoire précédemment cité, comme accompagnant la « boruration » s'accomplissant en atmosphère carbonée ne rentre donc pas en jeu dans le cas de notre méthode de cémentation.

Pour la température de 1.200° , nous avons noté un commencement de fusion de la couche cémentée (température comprise entre le liquidus et le solidus).

2° Acier ordinaire demi-dur ($C=0,35$). — La figure 143 montre l'aspect d'une cémentation opérée à 900° , pendant 5 heures, sur de l'acier demi-dur.

Mêmes observations que pour le fer électrolytique et l'acier extra-doux, mais dans ce cas on note une diminution d'épaisseur de la couche cémentée.

3° Acier ordinaire eutectoïde ($C=0,80$). — Même chose que pour l'acier demi-dur, mais la zone borurée est d'épaisseur moindre.

Il faut cependant noter le fait suivant : en bordure de la couche cémentée et du côté interne, on remarque un liseré de solution solide, donnant à l'acier un aspect décarbure. En réalité, dans ce cas, le carbone entre en jeu et il y a formation d'une solution solide B-C-Fe. Cela est très visiblement mis en évidence par la figure 144. L'existence de cet alliage ternaire a été également signalée par Feszczenko-Czopowsk, à propos de la boruration des aciers hypereutectoïdes.

4° Fonte grise. — La composition est la même que celle des fontes employées dans nos précédentes expériences.

INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ALLIAGE

(900° — 5 heures)

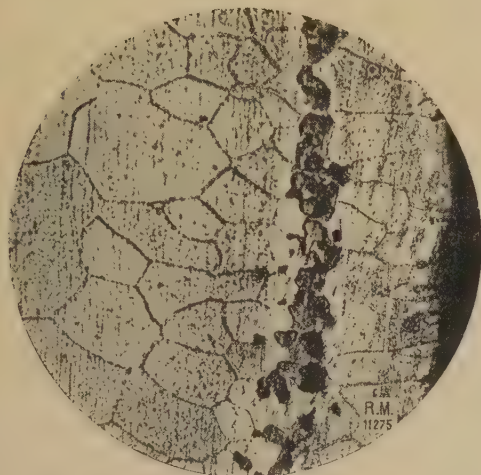


Fig. 142.
Fer
électrolytique
× 200.

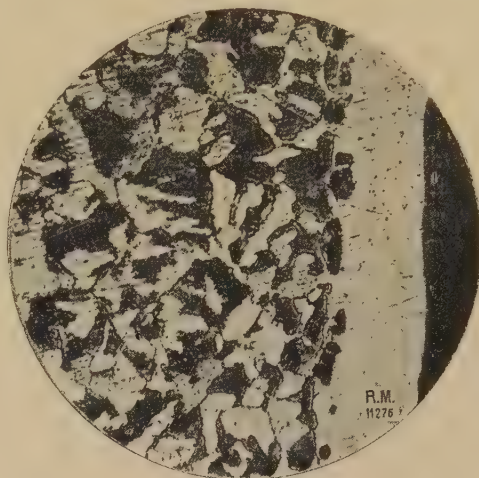


Fig. 143.
Acier
demi-dur
(C=0,35 %)
× 200.



Fig. 144.
Acier
eutectoïde
(C=0,80)
× 200.



Fig. 145.
Fonte grise
× 200.

•Attaque : solution alcoolique d'acide nitrique (4 %).

La figure 145 donne l'aspect de la fonte grise cimentée à 900° pendant 5 heures. La zone externe est probablement constituée par une solution solide fer-bore, comme dans le cas de la boruration des aciers : elle ne contient que quelques traces de graphite. En se rapprochant du centre on distingue alors parmi l'eutectique quelques plages blanches, qui rappellent celles observées dans le cas de l'acier eutectoïde. Ces plages sont donc très

certainement constituées par un alliage triple B-C-Fe; à noter que dans cette seconde zone il y a peu de graphite libre.

CONCLUSIONS.

En exceptant les résultats un peu spéciaux relatifs à la fonte grise, nous pouvons donc conclure que lorsque la teneur en carbone pour cent croît :

1° L'épaisseur de la zone « borurée » décroît.

2° Qu'il y a formation pour l'acier eutectoïde d'un alliage triple B-C-Fe.

Tous ces résultats sont résumés dans le tableau II et les courbes des figures 146 et 147.

Tableau II. — Influence de la teneur en carbone de l'alliage à cémenter

Chauffage	Épaisseur en m/m de la couche cémentée			
	Fer électrolytique C = 0 %	Acier de cémentation C = 0,15 %	Acier demi-dur C = 0,35 %	Acier eutectoïde C = 0,80 %
800° — 5 heures	0,065	0,055	0,040	0,035
900° — 5 —	0,110	0,085	0,060	0,045
1000° — 5 —	0,200	0,150	0,120	0,080
1100° — 5 —	0,280	0,180	0,140	0,100
1200° — 5 —	Fusion	Fusion	Fusion	Fusion

II. — ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES FERREUX CÉMENTÉS PAR LE BORE.

(Voir chapitre III, description des méthodes.)

A. — DURETÉ SUPERFICIELLE.

Nous avons trouvé les résultats suivants :

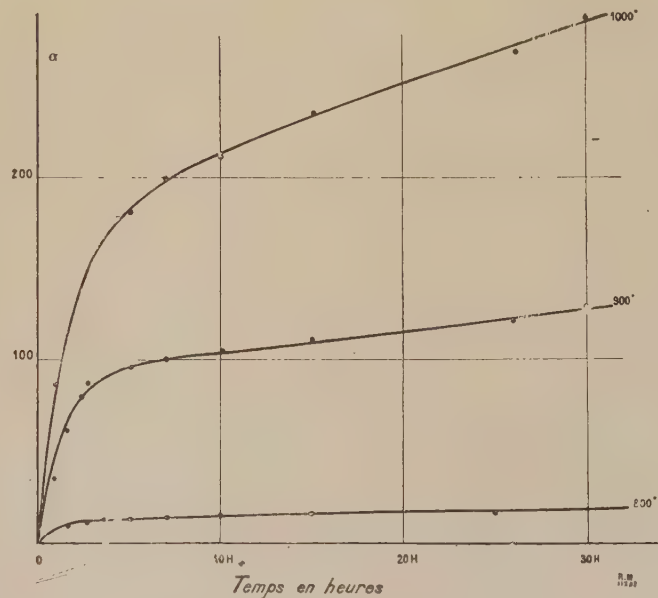
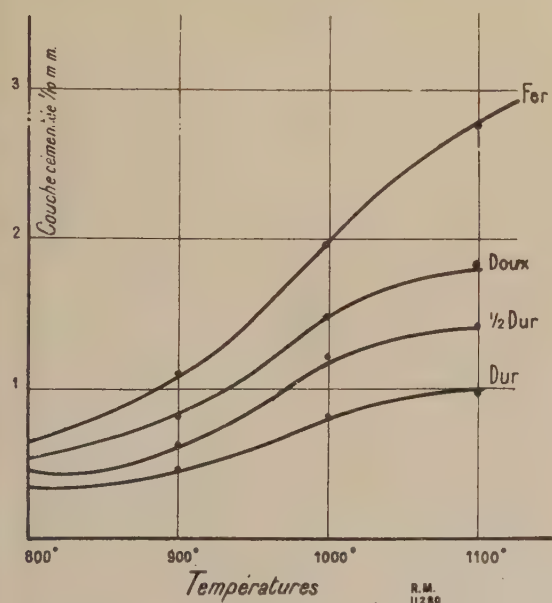
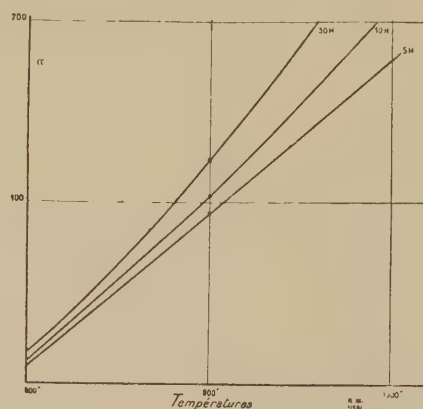
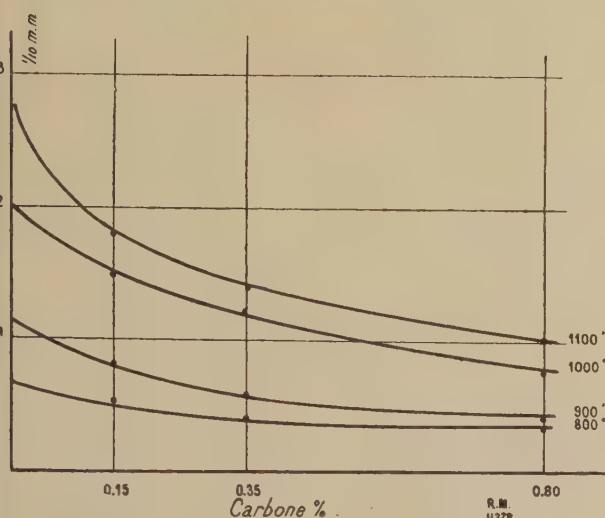
Désignation des mesures	Brut de cémentation	Trempé 875° à l'eau
Diamètre de l'empreinte en 1/100° mm. faite par le cône de diamant sous 10 k.	27	17
Dureté Rockwell (bille de 1/16" — 100 k.)	B-74	> B-100
Dureté Rockwell (cône de diamant 150 k.)	—	C-50
Dureté sclérosopique	≤ 15	60-65
Dureté Brinell (bille de 10 mm. 3000 k.)	5,10	2,90
Δ	137	444

À l'état brut de cémentation, l'acier doux « boruré » n'accuse pas d'augmentation de dureté superficielle; cela peut étonner *a priori*, mais il faut songer que la combinaison qui se trouve en surface s'écaille très facilement. Par contre, après trempe, la dureté devient appréciable : l'examen micrographique révèle dans ce cas au bord de la martensite fine, puis, en allant vers le centre, de plus grosses aiguilles.

Tableau III. — Résistance à l'oxydation à haute température (Bore)

Temps de chauffage en heures	800°				900°				1000°			
	P = 7,7398				P = 8,0603				P = 7,798			
	P'	P' - P	α	Observations	P'	P' - P	α	Observations	P'	P' - P	α	Observations
1	7,769	29,2	8,3	Violacé	8,1865	126,2	35,8	Boursoufflé	8,103	305,0	86,6	Très boursoufflé et écaillé
1,30	7,7727	32,9	9,3	—	8,2816	221,3	62,8	Très boursoufflé et écaillé	8,1816	388,1	110,2	—
2,30	7,775	35,2	10,0	Léger écaillage	8,3776	317,3	90,0	—	8,3281	530,1	150,6	—
3,30	7,7825	42,7	12,1	—	8,3871	326,8	92,8	—	8,387	589,0	167,3	Très boursoufflé, écaillage très prononcé
5	7,7845	44,7	12,7	—	8,4025	342,2	97,2	—	8,4393	641,3	182,2	—
7	7,787	47,2	13,4	Un peu boursoufflé	8,414	353,7	100,4	—	8,508	705,0	200,3	—
10	7,793	53,2	15,1	—	8,4291	368,8	104,7	Très boursoufflé et très écaillé	8,5446	746,6	212,1	—
15	7,7977	57,9	16,4	Boursoufflé	8,463	402,7	114,4	—	8,633	835,0	237,2	—
25	7,8026	62,8	17,8	—	8,493	432,7	122,9	—	8,7461	948,1	269,3	Extrêmement écaillé et boursoufflé
30	7,8044	64,6	18,3	—	8,510	449,7	127,7	—	8,8116	1013,6	287,9	—

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P = Poids initial en grammes.
 P' = Poids après chauffage en grammes.
 P' - P = Augmentation de poids en milligrammes (poids d'oxygène fixé).
 $\alpha = \frac{(P' - P) \text{ mmg.}}{S \text{ cm}^2} = \text{Indice d'oxydation.}$



B. — RÉSISTANCE AUX ACTIONS OXYDANTES A HAUTE TEMPÉRATURE.

Les figures 148 et 149 et le tableau III donnent les résultats trouvés. L'acier doux « boruré » s'oxyde beaucoup moins à la température de 800° que l'acier doux non cémenté. Par contre, pour la température de 900° et surtout pour

la température de 1.000°, l'oxydation est très forte, dépassant notablement celle de l'acier non cémenté.

C. — FACILITÉ DE POLISSAGE.

L'acier doux « boruré » prend facilement par polissage un beau poli spéculaire, plus clair que

Tableau IV. — Corrosion par l'eau et par les acides (Bore)

Eau P' = 4,187 S = 3,52				Acide chlorhydrique dilué (50%) P' = 3,9304 S = 3,59				Acide sulfurique (33° B) P' = 4,0665 S = 3,94				Acide nitrique (18° B) P' = 3,8726 S = 3,54			
Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p
3 jours	4,1454	31,6	9,0	5'	3,9303	0,1	0,3	15'	4,0625	4,0	1,1	5'	3,8018	70,8	20,0
15 —	4,1324	54,6	15,5	30'	3,9287	1,7	0,5	30'	4,0610	5,5	1,4	15'	3,3000	572,6	161,7
24 —	4,140	47	13,3	1 heure	3,9272	3,2	0,9	1 heure	4,0580	8,5	2,1	45'	2,6303	1242,3	350,9
35 —	4,1409	46,1	13,1	2 —	3,9248	5,6	1,6	2 —	4,0493	17,2	4,4				
46 —	4,142	45,0	12,8	5 —	3,9207	9,7	2,7	5 —	4,0036	62,9	16,0				
59 —	4,144	43	12,2	10 —	3,9127	17,7	4,9	10 —	3,9824	84,1	21,3				
				1 jour	3,9020	28,4	7,9	1 jour	3,9203	137,2	34,8				
				3 —	3,8638	66,6	18,5	2 —	3,8031	263,4	66,9				
				5 —	3,8223	108,1	30,1	5 —	3,6085	458,0	116,2				
				10 —	3,7499	180,5	50,3	10 —	3,4346	631,9	160,4				
				20 —	3,5348	395,6	110,2	20 —	3,0800	980,5	250,4				

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P' = Poids initial en grammes.
 P'' = Poids après corrosion en grammes.
 P' - P'' = Perte de poids en milligrammes.
 $p = \frac{(P' - P'')}{S \text{ cm}^2} = \text{Indice de corrosion}$

celui que prend l'acier doux non cémenté. Par contre, il se ternit à l'air et il y a formation assez rapide de plaques de rouille.

D. — CORROSION PAR L'EAU ET PAR LES ACIDES.

Les résultats trouvés sont exprimés dans le tableau IV.

1° *Enrouillement*. — La « boruration » facilite l'enrouillement. La formation de rouille en surface est extrêmement rapide.

2° *Corrosion par les acides*. — L'acier doux « boruré » est moins attaqué par les acides que l'acier doux non cémenté. Par l'acide nitrique (18° B) et par l'acide sulfurique (33° B) la corrosion est légèrement inférieure, par contre pour l'acide chlorhydrique la différence d'attaquabilité entre l'acier doux cémenté est notable ; on a en effet au bout de 5 jours :

a) Acier doux non cémenté : $p = 205,6$;

b) Acier doux cémenté par le bore : $p = 30,1$.

III. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les résultats que nous venons d'exposer permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° La cémentation des produits ferreux par le bore se traduit par une couche superficielle à plusieurs constituants (solution solide, combinaison, eutectique) dont l'épaisseur croît avec le temps et la température de chauffage et décroît quand la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter croît.

2° La cémentation par le bore communique aux produits ferreux les propriétés suivantes :

a) Une dureté relativement grande après trempe.

b) Une oxydabilité relativement faible à la température de 800°.

c) Une attaquabilité très peu importante par l'acide chlorhydrique (50 %).

CHAPITRE VIII

Cémentation des alliages ferreux par le titane et le zirconium



L'analogie du mode de diffusion du titane et du zirconium dans les alliages ferreux fait que nous les traitons dans le même chapitre.

Disons de suite que le procédé expérimental appliqué pour l'étude de ces deux métaux est le même que pour les précédents.

A. — TITANE.

I. — ÉTUDE DU DIAGRAMME FER TITANE ET FER CARBONE TITANE.

Le diagramme fer-titane, fut publié en 1924 par Lamort ; il est donné par la figure 152.

Il comporte les zones suivantes :

1° De 0 % à 6 % de titane une zone de solution solide titane-fer.

2° De 6 % à 13,2 % de titane une zone de solution solide plus de l'eutectique.

3° A 13,2 % de titane un eutectique formé de la solution solide et d'un composé défini, combinaison de fer et de titane.

4° De 13,2 % à 22,3 % de titane une zone d'eutectique plus combinaison.

5° A 13,2 % de titane une combinaison dont la formule serait Fe^3Ti .

On peut donc conclure que la cémentation du fer par le titane est possible puisque ces deux éléments sont susceptibles de former une solution solide : la couche cémentée sera donc probablement formée par une zone polyédrique, de solution solide. Nous verrons par la suite que ces prévisions d'ordre purement théoriques se voient réaliser par l'expérience.

En 1925 K. Tamaru étudia les alliages fer-carbone-titane et établit le diagramme ternaire correspondant à ces alliages au moyen de l'analyse thermique et de l'examen micrographique (1).

(1) K. Tamaru. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., XIV, 25-32, 1926, et Revue de métallurgie, Extraits, page 5, n° 1, 1926. C'est à ce mémoire que nous emprunté les diagrammes reproduits dans ce chapitre.

Les figures 150 à 153 résument les résultats de ces recherches.

Considérons la figure 151, nous constatons que l'accroissement de la teneur en titane abaisse la proportion pour cent du carbone dans l'eutectique triple Fe-C-Ti, mais par contre, la température correspondante est élevée ($\text{Fe}+\text{C}$: 1130° pour $\text{C}=4,3\%$ et $\text{Fe}+\text{C}+\text{Ti}$: 1180° pour $\text{Ti}=4\%$ et $\text{C}=3,8\%$). La courbe limite de solubilité du carbone dans le fer s'infléchit également vers les teneurs plus faibles en carbone, malgré que la température de ce maximum de solubilité s'élève avec la proportion pour cent de titane.

La figure 152 indique les isothermes de la surface de solidification et la figure 153 donne une coupe de cette surface par le plan correspondant à une proportion de titane égale à 3,5 %.

En résumé nous voyons donc que la cémentation se traduira par une zone de solution solide (Ti-Fe) et qu'il y aura peut-être également à considérer la formation d'un eutectique triple (Fe-C-Ti) au cas où le carbone entrerait en jeu.

II. — ÉTUDE THÉORIQUE DES PRINCIPAUX FACTEURS.

Au point de vue procédé général d'expérimentation, il n'y a rien à ajouter à ce qui a été dit dans les précédents chapitres. Il est à remarquer que le ferro-titane employé comme ciment ne s'agglomère pas même aux températures élevées. Cependant nous n'avons pas cru devoir dépasser 1100° , car nous avons remarqué dès cette température des traces de fusion à la surface des échantillons.

La composition de la poudre de ferro-titane était la suivante :

$\text{Ti}=33,42\%$; $\text{C}=8,37\%$.

Disons de suite qu'au sortir des tubes de cémentation les échantillons étaient d'une couleur gris-blanchâtre mat.

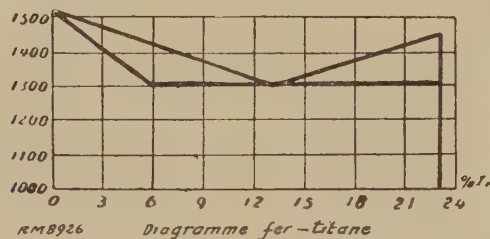


Fig. 150. — Diagramme fer-titane.

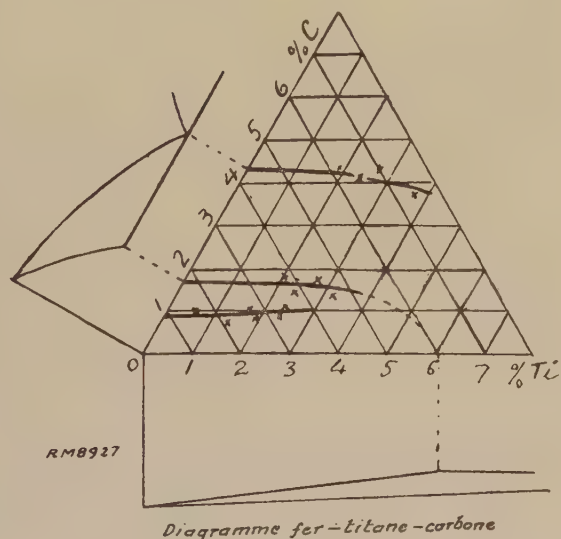


Fig. 151. — Diagramme fer-titane-carbone.

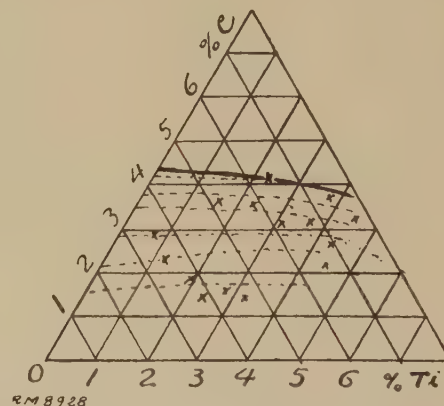


Fig. 152. — Isothermes de la surface de cristallisation Fe-Ti-C.

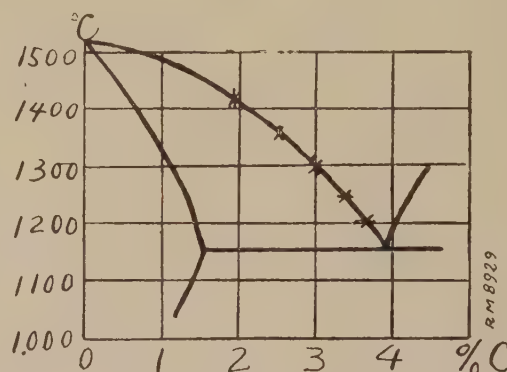


Fig. 153. — Diagramme Fe-C pour un alliage ternaire à 3,5 % Ti.

A. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DU TEMPS.

Nos expériences ont porté sur des cylindres d'acier ordinaire de cémentation (C-0,15 %) soigneusement polis, cémentés respectivement pendant 2 heures 30, 5 heures et 10 heures aux températures suivantes : 800°, 900°, 1.000° et 1.100°. L'examen micrographique résumé par les figures 158 et 159 a été opéré dans les conditions ordinaires, l'attaque des échantillons se faisant au moyen d'une solution alcoolique d'acide nitrique à 4 %.

La diffusion du titane dans le fer se traduit, comme le laissait supposer l'examen du diagramme par un liseré de solution solide Ti-Fe. Cette solution solide se résout assez facilement en polyèdres orientés vers le centre de l'échantillon, mais moins attaquable que l'acier doux, il est nécessaire de prolonger l'attaque (fig. 159) ; la couche cémentée prend alors une teinte irisée d'un bleu

violet. L'épaisseur de cette zone croît en fonction du temps et de la température, mais il faut remarquer que la température de 1.100° marque un accroissement subi dans la variation de cette épaisseur.

Un autre phénomène se produit simultanément avec celui de la formation de la solution solide, c'est l'apparition d'une certaine quantité d'eutectique, sur les bords de l'échantillon et cela seulement à partir de 1.100°.

Les figures 158 et 159, qui donnent l'aspect obtenu après chauffage à 1.000° et 1.100° pendant 5 heures, le démontrent nettement. Pour 1.100°, le bord de l'échantillon est presque exclusivement eutectique. Trois causes peuvent provoquer cet effet :

a) La formation d'un eutectique triple Ti-Fe-C, provoqué par la diffusion du titane : prévu d'ailleurs après examen du diagramme ternaire.

b) La teneur assez élevée en carbone du ferrotitane employé comme ciment (C-8,37 %).

c) L'atmosphère réductrice riche en oxyde de carbone.

A notre avis la première de ces causes est la seule qui puisse être envisagée ; les autres sont tout-à-fait discutables, surtout la dernière. N'avons-nous pas montré au chapitre précédent que dans la cémentation par le bore nous n'obtenions ja-

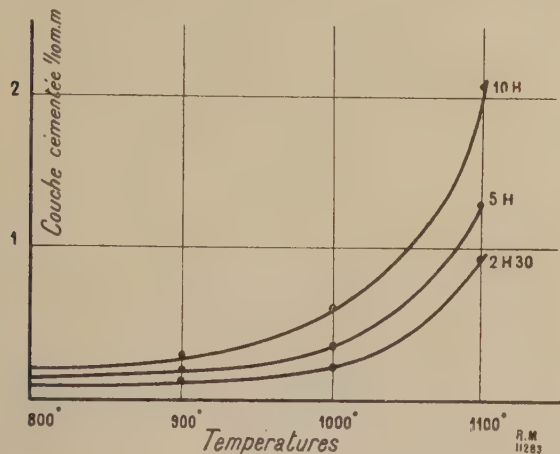


Fig. 154. — Influence de la température.

mais la formation de perlite, ce qui devrait avoir lieu dans un milieu très carboné. D'ailleurs ce fait sera confirmé d'une façon très nette au chapitre IX, à propos de la cémentation par l'uranium.

CONCLUSIONS.

On peut donc conclure que :

1° Quand la température croît la zone de solution solide caractérisant la diffusion croît également en épaisseur. La température de 1.100° marquant un accroissement subi.

2° Quand le temps de chauffage croît l'épaisseur de la zone de solution solide croît.

3° A partir de 1.100°, le carbone entre en jeu et il y a formation d'un eutectique triple Fe-C-Ti.

Ces résultats sont résumés dans le tableau I et dans les courbes des figures 154 et 155.

B. — INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ALLIAGE FERREUX À CÉMENTER.

Sur les différents alliages ferreux précédemment énumérés nous avons réalisé des cémentations d'une durée constante de cinq heures aux températures suivantes : 800° 900° 1.000° et 1.100°.

Tableau I.

Influence de la température et du temps de chauffage

Température de chauffage	Épaisseur de la zone de solution solide en m/m		
	Temps de chauffage		
	2 h. 30	5 heures	10 heures
800°	0,010	0,015	0,020
900°	0,015	0,020	0,030
1000°	0,020	0,030	0,060
1100°	0,095	0,130	0,210

1° Fer électrolytique (C=0). — La figure 156 qui donne l'aspect d'une cémentation à 1.000° met nettement en évidence le liséré de solution solide Ti-Fe, traduisant la diffusion. Le mécanisme est donc semblable à celui révélé pour l'acier doux. On remarquera également de très légères traces d'eutectique plus nombreuses d'ailleurs pour une cémentation opérée à 1.100°.

Cependant un examen très attentif et surtout à fort grossissement, révèle une structure tout-à-fait particulière. Lorsqu'on s'éloigne de la couche cimentée, on constate que dans l'intérieur de chaque polyèdre, ou plus exactement dans un grand nombre d'entre eux, l'existence de petits batonnets qui n'apparaissent pas en temps normal. Cet aspect

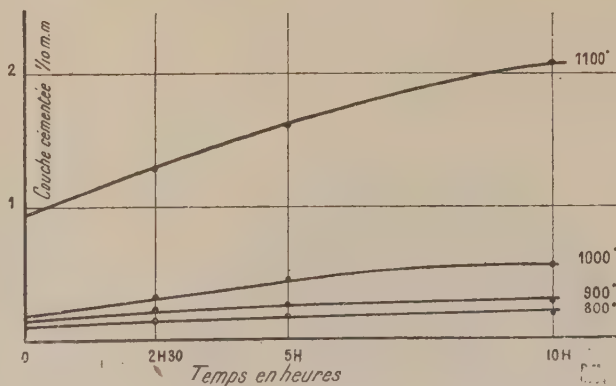


Fig. 155. — Influence du temps.

micrographique est caractéristique des azotures, fait signalé en 1905 par Hjalmar et Braune (1). L'attaque à l'acide nitrique en solution alcoolique donne à ce sujet d'excellents résultats pour la mise

(1) Revue de Métallurgie. Mémoires, page 497 (1905).

INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ALLIAGE

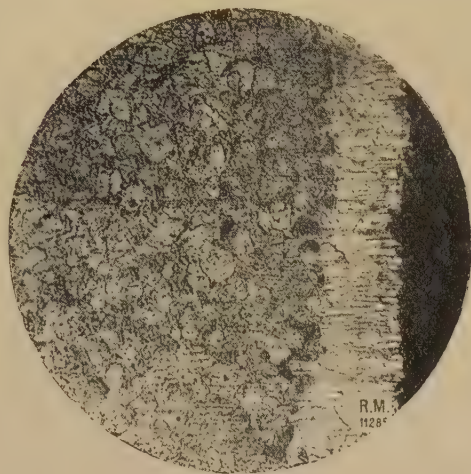


Fig. 156.
Fer
électrolytique
1.000°
5 heures
x 200.

Fig. 157.
Fer
électrolytique
1.000°
5 heures
x 200.

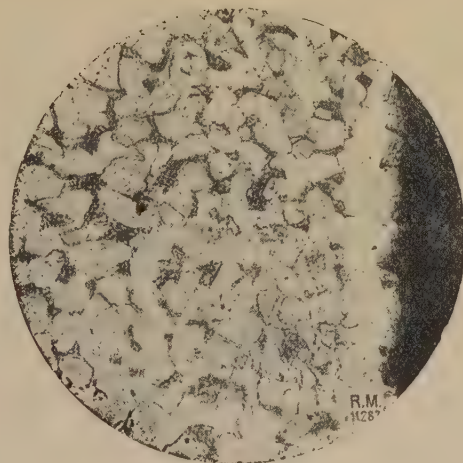
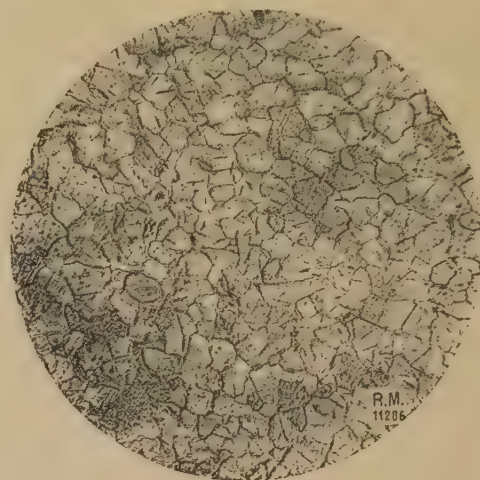


Fig. 158.
Acier doux
(C=0,15 %)
1.000°
5 heures
x 200.

Fig. 159.
Acier doux
(C=0,15 %)
1.100°
5 heures
x 200.

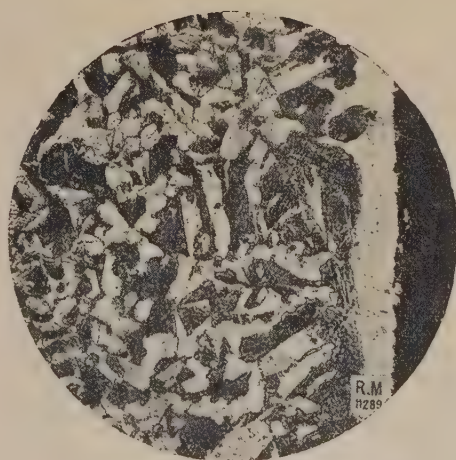
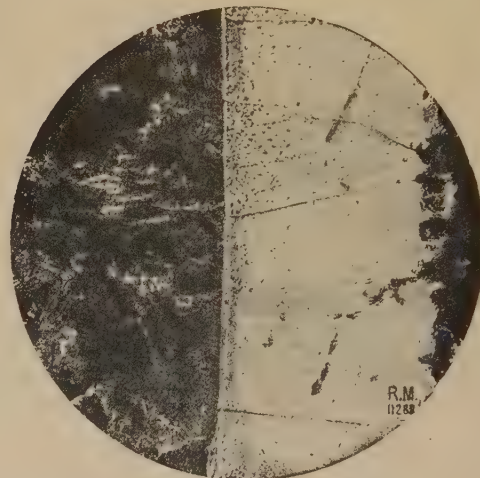


Fig. 160.
Acier
demi-dur
(C=0,35 %)
1.000°
5 heures
x 200.

Fig. 161.
Acier
eutectoïde
(C=0,80 %)
1.000°
5 heures
x 400.



Attaque : solution alcoolique d'acide nitrique (4 %).

en évidence de ces azotures : c'est ce que montre la figure 157 prise dans une région peu éloignée du bord.

La présence des azotures s'explique : on sait en effet que le titane est non seulement un bon réducteur, mais qu'il est aussi susceptible de jouer le rôle de désazoturant, vis-à-vis du fer et des aciers.

Outre la formation du liséré externe de solution solide le titane diffuse dans le fer (c'est cette diffusion qui entraîne la formation de l'eutectique triple Fe-C-Ti dans le cas de l'acier). Il y a fixation d'azote du fait de la présence du titane et de la température élevée, d'où formation d'azotures.

Ce phénomène n'a été constaté qu'à partir de la température de 1.000°.

En résumé on peut donc dire que la cémentation du fer électrolytique se traduit :

1° Par la formation d'une zone de solution solide, dont l'épaisseur croît avec la température.

2° Par la formation d'azotures à partir de la température de 1.000°.

2° *Acier demi-dur* ($C=0,35$). *Acier Eutectoïde* ($C=0,80$). *Fonte grise*. — La cémentation de l'acier demi-dur et de l'acier eutectoïde ordinaire ne donne lieu à aucune remarque particulière. On constate la formation d'un liséré de solution solide dès la température de 800° pour l'acier demi-dur et à partir de 900° pour l'acier eutectoïde (fig. 160 et 161).

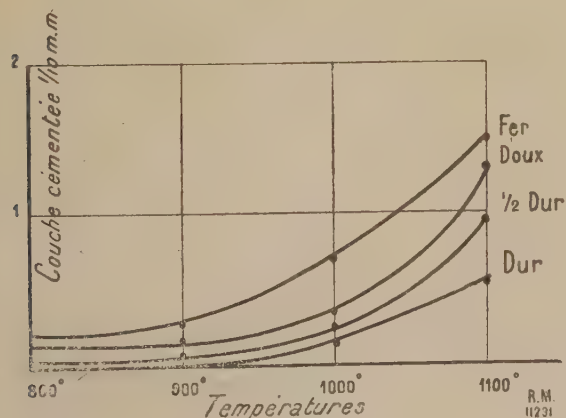


Fig. 162. — Influence de la température.

Cette zone de solution solide croît en épaisseur avec la température, mais décroît quand la teneur en carbone augmente.

Quant à la cémentation de la fonte grise, elle n'a pu être nettement caractérisée.

CONCLUSIONS.

Nous pouvons donc conclure d'après ce que nous venons de dire, que lorsque la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter croît l'épaisseur de la couche de solution solide caractérisant

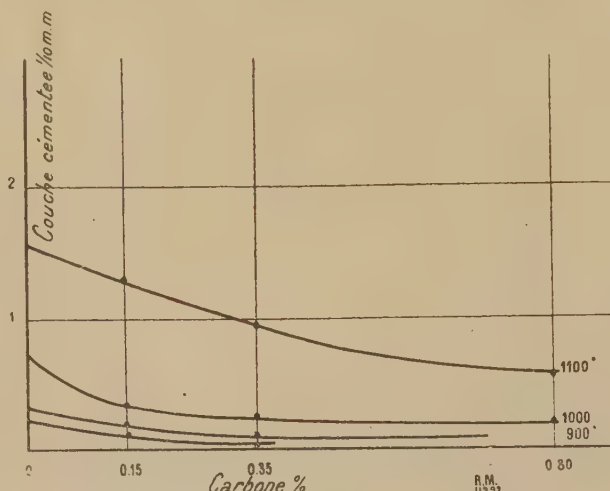


Fig. 163. — Influence de la teneur en carbone.

la cémentation décroît. Le tableau II et les courbes des figures 162 et 163 mettent ce fait en évidence.

Tableau II. — Influence de la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter

Chauffage	Épais. en m/m de la zone de solution solide			
	Fer électrolytique C=0 %	Acier de cémentation C=0,15 %	Acier demi-dur C=0,35 %	Acier eutectoïde C=0,80 %
800° — 5 heures	0,025	0,015	0,005	—
900° — 5 —	0,030	0,020	0,010	traces
1000° — 5 —	0,075	0,030	0,025	0,020
1100° — 5 —	0,150	0,150	0,095	0,055

II. — ETUDE DES PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES FERREUX CÉMENTÉS PAR LE TITANE.

(Voir Chapitre III, description des méthodes.)

A. — DURETÉ SUPERFICIELLE.

Nous avons trouvé les résultats suivants :

Désignation des mesures	Brut de cémentation	Trempé à 875° à l'eau
Diamètre de l'empreinte en 1/100 mm. faite par le cône de diamant sous 10 k.	20	17
Dureté Rockwell (Bille 1/16" — 100 k.)	> B — 100	> B — 100
Dureté Rockwell (Diamant — 150 k.)	C — 24	C — 50
Dureté scléroskopique)	30—35	60—65
Dureté Brinell	4.10	2.90
(Bille de 10 m/m — 3000 kg.)	217	444

La cémentation par le titane communique à l'acier doux une dureté superficielle très élevée

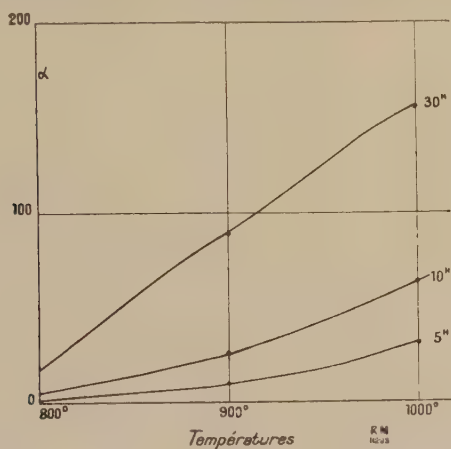


Fig. 164. — En fonction de la température.

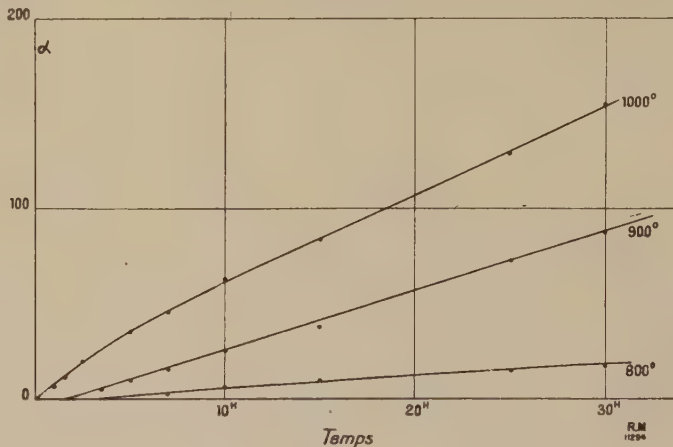


Fig. 165. — En fonction du temps.

Tableau III. — Résistance à l'oxydation à haute température (Titane)

Temps de chauffage en heures	800°				900°				1000°			
	P = 7,9045				P = 7,6792				P = 7,8321			
	P'	P'—P	α	Observations	P'	P'—P	α	Observations	P'	P'—P	α	Observations
1	7,9065	2,0	0,6	Rosé	7,6828	3,6	1,0	Gris légèrement rosé	7,8633	31,2	8,8	Rosé
1,30	7,9076	3,1	0,9	—	7,6842	5,0	1,4	—	7,8818	49,7	14,1	—
2,30	7,909	4,5	1,3	—	7,6905	11,3	3,2	Gris noir	7,9083	76,2	21,6	—
3,30	7,9104	5,9	1,7	Gris noir	7,6988	19,6	5,6	—	7,9342	102,1	29,0	Noir
5	7,9127	8,2	2,3	—	7,712	32,8	9,3	—	7,9615	129,4	36,8	—
7	7,9183	13,8	3,9	—	7,742	62,8	17,8	Noir	8,001	168,9	47,9	Traces d'écaillage
10	7,9262	21,7	6,1	Noir	7,7683	89,1	25,3	Traces d'écaillage	8,0568	224,7	63,8	—
15	7,9404	35,9	10,2	—	7,8067	127,5	36,2	—	8,128	295,9	84,0	—
25	7,9575	53,0	15,0	—	7,939	259,8	73,8	Noir-écaillage	8,2835	451,4	128,2	Écaillage assez prononcé
30	7,967	62,5	17,8	Traces d'écaillage	7,9935	314,3	89,3	—	8,3794	547,3	155,4	—

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P = Poids initial en grammes.
 P' = Poids après chauffage en grammes.
 P' — P = Augmentation de poids en milligrammes (poids d'oxygène fixé).
 $\alpha = \frac{(P' - P) \text{ mmg.}}{S \text{ cm}^2} = \text{Indice d'oxydation.}$

puisque à l'état brut de cémentation elle est sensiblement égale à la dureté de l'acier dur eutectoïde (C=0,8). Trempé à l'eau à 850° cette dureté augmente encore et d'une façon notable : le microscope révèle dans ce cas au bord de la martensite fine puis en allant vers le centre de plus grosses aiguilles.

B. — RÉSISTANCE AUX ACTIONS OXYDANTES A HAUTE TEMPÉRATURE.

Les courbes des figures 164 et 165 et le tableau III donnent les résultats trouvés.

L'acier doux cémenté par le titane est peu oxy-

Tableau IV. — Corrosion par l'eau et par les acides (Titane)

Eau P' = 3,950 S = 3,56				Acide chlorhydrique dilué (50%) P' = 4,0744 S = 3,79				Acide sulfurique (33° B) P' = 3,9850 S = 3,85				Acide nitrique (18° B) P' = 3,8956 S = 3,64			
Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p
3 jours	3,9465	3,5	0,9	15'	4,0693	5,1	1,3	15'	3,9788	6,2	1,6	5'	3,6149	278,7	76,3
15 —	3,9375	12,5	3,5	1 heure	4,0498	24,6	6,5	30'	3,9667	18,3	4,7	15'	3,2151	678,5	185,6
24 —	3,934	16,0	4,4	2 —	4,0442	30,2	7,9	1 heure	3,9013	83,7	21,7	45'	2,7653	1128,3	309,1
35 —	3,9317	18,3	5,1	6 —	3,9848	89,6	23,6	2 —	3,4746	510,4	132,5	1 h. 45	2,1517	1741,9	477,2
46 —	3,929	21,0	5,9	12 —	3,8469	227,5	60,05	5 —	3,2429	742,1	192,7				
59 —	3,926	24,0	6,7	1 jour	3,7044	370,0	97,6	10 —	2,5863	1308,7	363,3				
				2 —	3,4947	579,7	152,9	1 jour	1,7229	2262,1	587,5				
				5 —	3,2251	849,3	224,1								
				10 —	2,8586	1215,8	320,8								

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P' = Poids initial en grammes.
 P'' = Poids après corrosion en grammes.
 P' - P'' = Perte de poids en milligrammes.
 $p = \frac{(P' - P'')}{S \text{ cm}^2} =$ Indice de corrosion.

dable à haute température. Cependant pour la température de 900°, l'oxydation est au bout de 30 heures à peu près égale à celle de l'acier doux non cémenté, chauffé à la même température pendant le même temps.

C. — FACILITÉ DE POLISSAGE.

L'acier doux cémenté par le titane prend facilement un beau poli spéculaire ressemblant à celui de l'acier doux non cémenté. Exposé à l'air le ternissage se produit assez vite et s'accompagne de petites piqûres de rouille.

D. — CORROSION PAR L'EAU ET PAR LES ACIDES.

Les résultats trouvés sont exprimés dans le tableau IV.

1° *Enrouillement.* — L'enrouillement de l'acier doux cémenté par le titane est plus rapide que celui de l'acier doux non cémenté.

2° *Corrosion par les acides.* — Extrêmement attaquable par l'acide sulfurique (33° B) et par l'acide chlorhydrique (50 %) l'acier doux cémenté par le titane est un peu moins attaquable par l'acide nitrique que l'acier doux non cémenté.

III. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les résultats que nous venons d'exposer permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° La cémentation des produits ferreux par le titane se traduit par une couche superficielle, dont l'épaisseur croît avec le temps et la température et décroît quand la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter croît.

2° La cémentation par le titane communique aux

produits ferreux les propriétés particulières suivantes :

a) Une grande dureté brut de cémentation et une dureté relativement élevée après trempe:

b) Une oxydabilité faible à 800° et à 1.000°.

B. — ZIRCONIUM.

I. — ÉTUDE THÉORIQUE DES PRINCIPAUX FACTEURS.

La cémentation des alliages ferreux par le zirconium s'est manifestée d'une façon tout-à-fait analogue à celle de ces mêmes alliages par le titane. Il y a donc tout lieu de penser que le diagramme fer-zirconium est semblable au diagramme fer-titane.

Même procédé expérimental que précédemment. Le ciment était constitué par du ferro-zirconium, très finement pulvérisé, ayant la composition suivante :

$$\text{Zr} = 81,32 ; \text{C} = 3,21 ; \text{Al} = 0,74.$$

Ce ciment ne s'agglomère pas même après chauffage à haute température, mais il présente après emploi une belle couleur jaune d'or. Les échantillons cémentés sont gris.

Nous ne reviendrons pas ici sur le mode opératoire rigoureusement semblable à celui décrit pour le titane, nous exposerons seulement les résultats obtenus.

A. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DU TEMPS.

La cémentation de l'acier doux (C=0,15 %) par le zirconium se traduit par un liseré de solution solide s'attaquant assez facilement et se résolvant en polyèdres orientés (figures 169 et 170). Son épais-

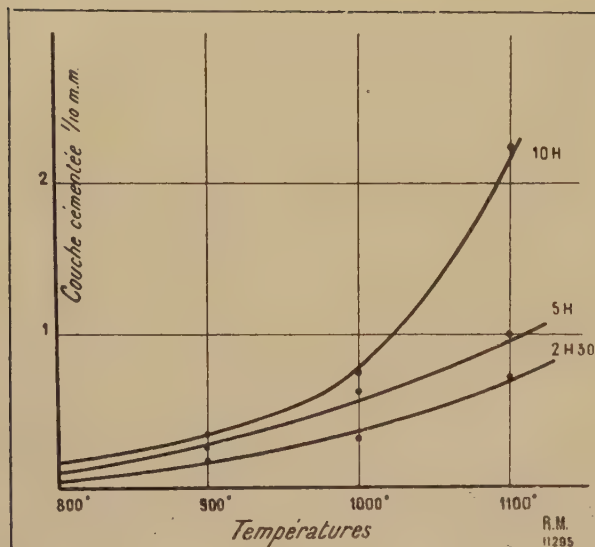


Fig. 166. — Influence de la température.

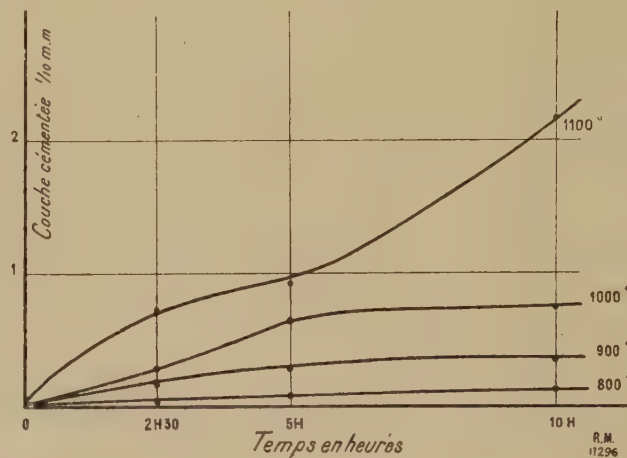


Fig. 167. — Influence du temps.

seur croît avec la température et le temps de chauffage. D'autre part le carbone entre en jeu, comme pour le titane. Il y a formation d'eutectique à partir de la température de 1.100°. C'est très probablement un eutectique triple Fe-C-Zr.

Pour les cémentations prolongées (10 heures) on voit apparaître dans la couche eutectique, venant immédiatement après la zone de solution solide, des aiguilles rappelant la cémentite et qui semblent être constituées par un carbure de fer et de zirconium.

Il faut noter cependant que toutes choses égales d'ailleurs la quantité d'eutectique formé est moindre que dans le cas de la cémentation par le titane.

CONCLUSIONS.

On peut donc conclure :

1° Quand la température croît, la zone de solution solide caractérisant la diffusion croît en épaisseur. A noter que pour la température de 1.100° on a une augmentation très marquée de la couche cimentée.

2° Quand le temps de chauffage croît, l'épaisseur de la zone de solution solide croît. Pour un temps de 10 heures à 1.100° on remarque une brusque augmentation de cette zone.

3° A partir de 1.100° le carbone entre en jeu et il y a formation d'eutectique (très probablement Fe-C-Zr).

Ces résultats sont résumés dans le tableau I et dans les courbes des figures 166 et 167.

Tableau I.
Influence de la température et du temps de chauffage

Température de chauffage	Epaisseur de la zone de solution solide en m/m		
	Temps de chauffage		
	2 h. 30	5 heures	10 heures
800°	0,005	0,010	0,015
900°	0,020	0,025	0,035
1000°	0,035	0,065	0,075
1100°	0,075	0,095	0,220

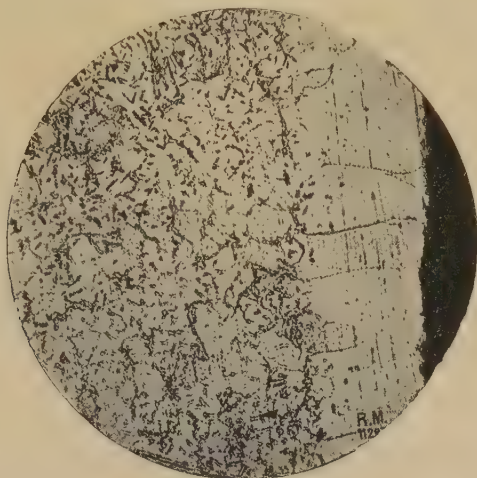
B. — INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ALLIAGE FERREUX A CÉMENTER.

1° *Fer électrolytique* (C=0). — La cémentation se traduit par une zone de solution solide dont l'épaisseur croît avec la température (fig. 168). A la température de 1.000° on note comme pour le titane la présence d'azotures dans les polyèdres. Ces azotures sont très visibles sur la figure 168. A la température de 1.100° on remarque également la présence d'une petite quantité d'eutectique.

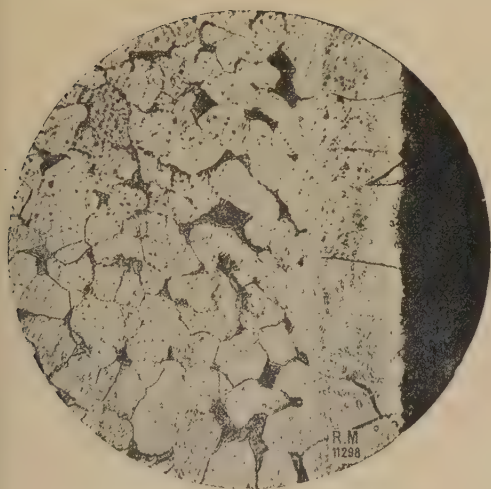
2° *Acier demi-dur* (C=0,35). *Acier Eutectoïde* (C=0,80). *Fonte grise*. — Aucune remarque particulière n'est à faire au sujet de la cémentation de l'acier demi-dur et de l'acier eutectoïde, sinon que pour ce dernier le liséré de solution solide caractérisant la diffusion n'apparaît qu'à partir de

INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ALLIAGE

Fig. 168.
Fer électrolytique



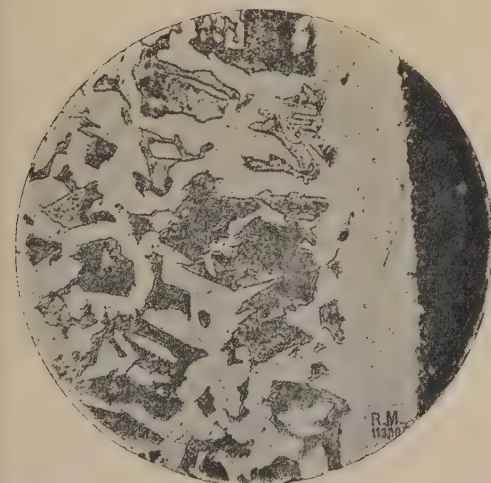
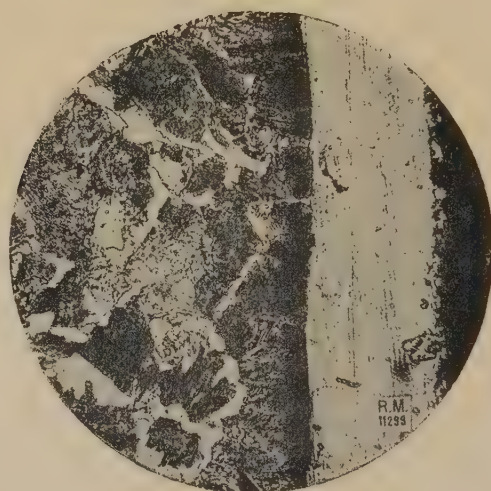
1.000° — 5 heures
× 200.



Acier doux (C=0,15 %)

Fig. 169.
1.000°
5 heures
× 200.

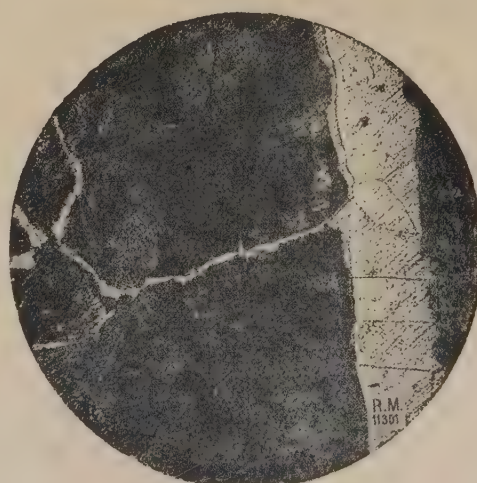
Fig. 170.
1.100°
5 heures
× 200.



Acier demi-dur.

Fig. 171.
C=0,35 %
1.000°
5 heures
× 200.

Fig. 172.
C=0,80 %
1.000°
5 heures
× 200.



Attaque : solution alcoolique d'acide nitrique (4 %).

900°. A la température de 1.100° on note une augmentation de la quantité d'eutectique ; l'acier eutectoïde renferme alors quelques aiguilles rappelant la structure de la cémentite (combinaison probablement constituée par un carbure de fer et de zirconium) (fig. 171 et 172).

La zone cémentée se développe avec la tempé-

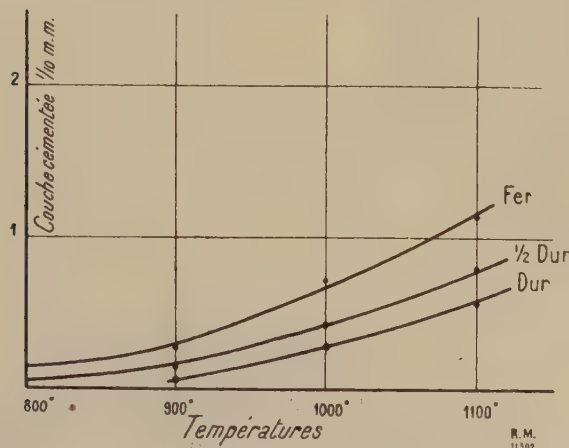


Fig. 173. — Influence de la température.

rature, rétrograde quand la teneur en carbone de l'alliage à cémenter s'élève.

La cémentation de la fonte grise n'a pu être nettement caractérisée.

CONCLUSIONS.

Nous pouvons donc conclure d'après ce qui précède, que lorsque la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter croît, l'épaisseur de la couche cémentée décroît. Le tableau II et les courbes des figures 173 et 174 mettent ce fait en évidence.

Tableau II. — Influence de la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter

Chauffage	Épais. en m/m de la zone de solution solide			
	Fer électrolytique C=0 %	Acier de cémentation C=0,15 %	Acier demi-dur C=0,35 %	Acier eutectoïde C=0,80 %
800°—5 heures	0,015	0,010	0,005	»
900°—5 —	0,030	0,020	0,015	0,010
1000°—5 —	0,075	0,065	0,050	0,030
1100°—5 —	0,115	0,095	0,080	0,060

II. — ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ET DES ALLIAGES FERREUX CÉMENTÉS PAR LE ZIRCONIUM.

(Voir Chapitre III, description des méthodes.)

A. — DURETÉ SUPERFICIELLE.

Nous avons trouvé les résultats suivants :

Désignation des mesures	Brut de cémentation	Trempe à 875° à l'eau
Diamètre de l'empreinte en 1/100 mm. faite par le cône de diamant sous 10 k.	20,5	16
Dureté Rockwell (Bille 1/16" — 100 k.)	> B — 100	> B — 100
Dureté Rockwell (Diamant — 150 k.)	C — 26	C — 58
Dureté sclérosopique	30—35	75—80
Dureté Brinell { d	4.00	2.63
(Bille de 10 m/m — 3000 kg. { Δ	229	542

Au point de vue dureté superficielle la cémentation de l'acier doux par le zirconium est extrêmement intéressante, car elle communique une très grande dureté à l'état brut de cémentation et après trempe. L'examen micrographique révèle une zone importante de martensite fine en surface de l'échantillon trempé.

B. — RÉSISTANCE AUX ACTIONS OXYDANTES A HAUTE TEMPÉRATURE.

De tous les métaux étudiés dans le présent travail c'est le zirconium qui communique à l'acier doux, par cémentation, l'inoxidabilité la plus parfaite à haute température.

L'examen du tableau III permet de se rendre compte de la valeur extrêmement faible de l'indice

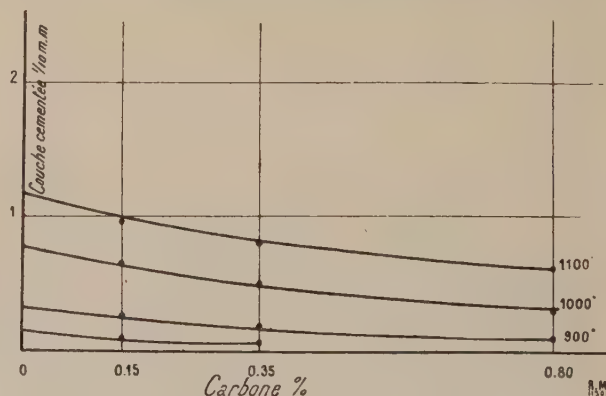


Fig. 174. — Influence de la teneur en carbone.

d'oxydation α pour les températures de 800°, 900° et 1.000°.

C. — FACILITÉ DE POLISSAGE.

L'acier doux cémenté par le zirconium est susceptible de prendre facilement un beau poli spé-

Tableau III. — Résistance à l'oxydation à haute température (Zirconium)

Temps de chauffage en heures	800°				900°				1000°			
	P = 7,9205				P = 7,892				P = 8,0055			
	P'	P'—P	α	Observations	P'	P'—P	α	Observations	P'	P'—P	α	Observations
1	7,9224	1,9	0,5	Jaune or un peu rosé	7,8956	3,6	1,0	Jaune or un peu rosé	8,0096	4,1	1,2	Jaune or clair
1,30	7,9228	2,3	0,7	—	7,8972	5,2	1,5	—	8,0114	5,9	1,7	—
2,30	7,9235	3,0	0,8	—	7,9005	8,5	2,4	—	8,0145	9,0	2,6	—
3,30	7,924	3,5	0,9	—	7,9015	9,5	2,7	Jaune or très pâle	8,0154	9,9	2,8	—
5	7,924	3,5	0,9	—	7,9015	9,5	2,7	—	8,0155	10,0	2,8	—
7	7,924	3,5	0,9	—	7,903	11,0	3,1	—	8,0166	11,1	3,1	—
10	7,9251	4,6	1,3	—	7,9033	11,3	3,2	—	8,0185	13,0	3,7	—
15	7,9258	5,3	1,5	—	7,9043	12,3	3,5	—	8,025	19,5	5,5	—
25	7,9274	6,9	2,0	—	7,9142	22,2	6,3	Traces noires d'oxyde	8,0525	47,0	13,3	Traces noires d'oxyde
30	7,9284	7,9	2,2	Jaune or clair pas écaillé	7,9163	24,3	6,6	—	8,0751	69,6	19,8	Quelques bourgeons d'oxyde noir

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P = Poids initial en grammes.
 P' = Poids après chauffage en grammes.
 P' — P = Augmentation de poids en milligrammes (poids d'oxygène fixé).
 $\alpha = \frac{(P' - P) \text{ mmg.}}{S \text{ cm}^2} = \text{Indice d'oxydation.}$

laire, qui semble ne pas se ternir facilement, quand il est exposé à l'air.

D. — CORROSION PAR L'EAU ET PAR LES ACIDES

Les résultats trouvés sont exposés dans le tableau IV.

1° *Enrouillement.* — L'enrouillement de l'acier doux cémenté par le zirconium est plus rapide que celui de l'acier doux non cémenté.

2° *Corrosion par les acides.* — Très attaquable par l'acide sulfurique (33° B) et un peu moins attaquable que l'acier doux non cémenté, par l'acide nitrique (18° B), l'acier doux cémenté par le zirconium est relativement peu attaquable par l'acide chlorhydrique (50 %).

III. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les résultats que nous venons d'exposer permettent de tirer les conclusions suivantes :

Tableau IV. — Corrosion par l'eau et par les acides (Zirconium)

Eau P' = 3,984 S = 3,55				Acide chlorhydrique dilué (50%) P' = 3,7849 S = 3,48				Acide sulfurique (33° B) P' = 3,9425 S = 3,58				Acide nitrique (18° B) P' = 3,8936 S = 3,64			
Temps	P"	P'—P"	p	Temps	P"	P'—P"	p	Temps	P"	P'—P"	p	Temps	P"	P'—P"	p
3 jours	3,979	5,0	1,4	15'	3,7848	2,1	0,6	15'	3,9375	5,0	1,4	5'	3,7426	253,0	69,5
15 —	3,9665	17,5	4,9	1 heure	3,7763	8,6	2,4	30'	3,9344	8,1	2,2	15'	3,4877	507,9	139,5
24 —	3,962	22,0	6,2	2 heures	3,7691	15,8	4,5	1 heure	3,9230	18,9	5,2	45'	2,8831	1112,5	306,6
35 —	3,9599	24,1	6,8	6 —	3,7390	45,9	13,1	2 heures	3,9027	39,8	11,1	1 h. 45'	2,8228	1172,8	322,1
46 —	3,9577	26,3	7,4	12 —	3,7150	69,9	20,1	5 —	3,8507	91,8	25,5				
59 —	3,9545	29,5	8,3	1 jour	3,6916	93,3	26,8	10 —	3,7737	168,8	47,1				
				2 jours	3,6674	117,5	33,7	1 jour	3,3120	630,5	176,1				
				5 —	3,5824	202,5	58,2	2 jours	2,2392	1703,3	475,7				
				10 —	3,5619	223,1	64,1								
				20 —	3,4154	369,5	101,2								

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P' = Poids initial en grammes.
 P" = Poids après corrosion en grammes.
 P' — P" = Perte de poids en milligrammes.
 $p = \frac{(P' - P'') \text{ mmg.}}{S \text{ cm}^2} = \text{Indice de corrosion.}$

1° La cémentation des produits ferreux par le zirconium se traduit par une couche superficielle, dont l'épaisseur croît avec le temps et avec la température et décroît quand la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter croît.

2° La cémentation par le zirconium communique aux produits ferreux les propriétés particulières suivantes :

a) Une très grande dureté à l'état brut de cémentation et à l'état trempé.

b) Une oxydabilité extrêmement faible à 800°, 900° et 1.000°.

c) Par polissage, on obtient un beau poli spéculaire se ternissant difficilement à l'air.

d) Une attaquabilité relativement faible par l'acide chlorhydrique (50 %).

CHAPITRE IX

Cémentation des alliages ferreux par l'uranium

○ ○ ○

Nous avons consacré un chapitre spécial à la cémentation par l'uranium, car elle se manifeste d'une façon particulière, non encore notée dans nos précédentes recherches.

I. — ETUDE THÉORIQUE DES PRINCIPAUX FACTEURS.

Le procédé expérimental restant le même, nous avons employé comme ciment du ferro-uranium, très finement pulvérisé, ayant la composition suivante :

$$U=35,27 \% ; C=4,29 \%$$

Il est à remarquer que cette poudre s'agglomère dès la température de 900° et adhère quelque peu à la surface des échantillons. Pour cette raison, nous n'avons pas dépassé dans nos cémentations la température de 1.100°.

A noter que les échantillons au sortir des tubes de cémentation sont gris noir.

A. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DU TEMPS.

Nos expériences ont porté sur des cylindres d'acier ordinaire de cémentation ($C=0,15 \%$) soigneusement polis, cimentés respectivement pendant 2 h. 30, 5 heures et 10 heures, aux températures suivantes : 800°, 900°, 1.000° et 1.100°.

L'examen micrographique résumé par les figures 175 et 176, a été opéré dans les conditions ordinaires. Nous avons constaté une très grande attaquabilité des échantillons cimentés par l'uranium : en général une attaque d'une durée de quelques secondes, dans une solution alcoolique d'acide nitrique (4 %), est très suffisante.

La diffusion de l'uranium dans le fer se traduit par une augmentation de la teneur en eutectique sur les bords et l'aspect de l'échantillon est semblable à celui que lui communiquerait une cémentation au carbone.

Cette formation d'eutectique très nettement mise en évidence par la figure 175, prend une impor-

tance notable (plusieurs millimètres) quand la température et le temps de chauffage prennent des valeurs élevées. A 1.100°, les cylindres sont cimentés jusqu'au cœur (1) et ressemblent, au point de vue micrographique, aux aciers hypereutectoïdes; la structure polyédrique comporte de grandes aiguilles, rappelant la cémentite (fig. 176).

Lorsqu'à la suite d'une première série d'expériences, l'examen micrographique nous révéla les faits décrits ci-dessus, notre première idée fut la suivante : les résultats observés étaient dus, non pas à l'uranium, mais bien à l'atmosphère carbonée créée à l'intérieur du tube de cémentation par la limaille de fonte disposée à chaque extrémité.

Pour vérifier la valeur de cette hypothèse, il n'y avait qu'un moyen : produire dans le tube une atmosphère non plus réductrice, mais tout-à-fait oxydante. Pour cela, des échantillons d'acier doux soigneusement polis comme précédemment, furent placés directement au sein du ferro-uranium en poudre. Le tout était enfermé dans un simple tube de fer, bouché à chaque extrémité par une rondelle d'acier luté au moyen d'un ciment réfractaire. Le chauffage fut fait dans un four électrique à résistance, ouvert à chaque extrémité, donc parcouru par un courant d'air, donnant une atmosphère tout-à-fait oxydante (2).

La teneur en carbone du ferro-uranium étant relativement faible, nous étions donc sûr de ne pas provoquer une cémentation par le carbone.

Une nouvelle série d'expériences fut faite et l'examen micrographique nous amena à des constatations identiques aux premières. Pour être exact, il faut dire que dans ce second cas les phénomènes

(1) Cylindre de 8 mm. de diamètre.

(2) D'ailleurs nous nous étions rendu compte au préalable des qualités oxydantes de l'atmosphère de ce four par observation de la formation d'oxyde en surface de cylindres d'acier doux mis directement dans le four et chauffés sans protection.

étaient légèrement moins accentués. Cela était dû à la formation d'une très mince couche d'oxyde.

La conclusion était donc dictée par les faits constatés. C'était bien l'uranium qui cémentait et



Fig. 175. — Acier doux (C=0,15 %) 900°; 2 heures 30'; $\times 200$.

cela par voie de formation d'eutectique. Le manque de diagramme empêche de donner une inter-

prétation absolument certaine des faits observés, cependant tout porte à croire que le diagramme fer-uranium est tout-à-fait semblable au diagramme fer-carbone.

Du côté du fer, il y a très probablement formation d'un eutectique de fer et d'uranium sans avoir de zone de solution solide fer-uranium. Il est également fort possible que le carbone entre en jeu pour former un eutectique triple F-C-U.

CONCLUSIONS.

On peut donc conclure que la diffusion de l'uranium dans le fer se traduit par la formation d'eutectique et cela en quantité d'autant plus grande



Fig. 176. — Acier doux (C=0,15 %) 1.100°; 5 heures; $\times 200$.

que la température de cémentation est plus élevée et que le temps de chauffage est plus important.

Pour caractériser numériquement ces résultats, nous avons établi le tableau I de la manière suivante : pour chaque temps et pour chaque température, nous avons indiqué deux chiffres : le premier placé dans la colonne « pénétration en mm. », indique l'épaisseur moyenne de la zone où il y a augmentation de la quantité d'eutectique ; le reste de l'échantillon présentant seulement des plaques de perlite indiquant une teneur en carbone égale à 0,15 pour 100. Le deuxième chiffre, placé dans la colonne « teneur fictive en carbone », indique la proportion de carbone pour cent sur l'extrême bord, si l'on considérait une cémentation provoquée uniquement par le carbone. Ce second chiffre est donc une simple indication, donnant une idée de l'accumulation de l'eutectique, d'où l'appellation de teneur fictive.

Tableau I. — Influence de la température et du temps de chauffage

Température de chauffage	Temps de chauffage					
	2 heures 30		5 heures		10 heures	
	Pénétration en millimètres	Teneur fictive en carbone %	Pénétration en millimètres	Teneur fictive en carbone %	Pénétration en millimètres	Teneur fictive en carbone %
800°	0,35	0,20	0,40	0,25	0,50	0,35
900°	0,45	0,35	0,60	0,40	1,15	0,55
1000°	0,60	0,35	1,10	0,45	3,55	0,75
1100°	Cémenté presque à cœur	0,90	Cémenté à cœur	> 0,90	Cémenté à cœur	> 0,90

B. — INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE DE L'ALLIAGE FERREUX A CÉMENTER.

Une série de cémentations d'une durée constante de cinq heures, opérées à différentes températures (900°, 1.000°, 1.100°) sur différents alliages ferreux à teneurs en carbone croissantes, nous ont conduit aux remarques et conclusions suivantes :

La diffusion de l'uranium se traduit encore dans ce cas par la formation d'eutectique. Pour le fer électrolytique (C=0 %), le phénomène est bien plus accusé que pour l'acier doux, par contre, il l'est plus pour ce dernier que pour l'acier demi-dur (C=0,35 %), toutes choses égales d'ailleurs.

Donc lorsque la teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter croît, la cémentation est retardée.

En ce qui concerne l'acier eutectoïde (C=0,08 %) et la fonte grise, on conçoit que le phénomène de la diffusion est très difficile à observer, puisque ces alliages renferment une quantité notable de carbone combiné.

A noter que pour la température de 1.100° on voit apparaître de longues aiguilles brillantes, rappelant la cémentite. On obtient alors des structures analogues à celle donnée par la figure 176, relative à l'acier doux (1.100°-5 heures).

II. — ETUDE DES PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES FERREUX PAR L'URANIUM.

(Voir chapitre III, description des méthodes.)

A. DURETÉ SUPERFICIELLE.

Tableau II. — Résistance à l'oxydation à haute température (Uranium)

Temps de chauffage en heures	800°				900°				1000°			
	P = 7,5545				P = 7,837				P = 7,7027			
	P'	P'—P	α	Observations	P'	P'—P	α	Observations	P'	P'—P	α	Observations
1	7,5777	23,2	6,6	Traces d'écaillage et léger boursoufflement	7,8854	48,4	13,7	Traces d'écaillage et léger boursoufflement	7,7708	68,1	19,3	Écaillé et boursoufflé
1,30	7,5896	35,1	10,0	—	7,9107	73,7	20,9	—	7,8059	103,2	29,3	—
2,30	7,595	40,5	11,5	—	7,9275	90,5	25,7	—	7,8692	166,5	47,3	—
3,30	7,5975	43,0	12,2	—	7,941	104,0	29,5	—	7,9174	214,7	60,9	—
5	7,6037	49,2	14,0	—	7,953	116,0	32,9	Écaillé et boursoufflé	7,9775	274,8	78,0	—
7	7,6104	55,9	15,9	Écaillé et boursoufflé	7,981	144,0	40,9	—	8,0618	359,1	102,0	Très écaillé et très boursoufflé
10	7,6192	64,7	18,4	—	8,007	170,0	48,3	—	8,163	460,3	130,7	—
15	7,6305	76,0	21,6	—	8,0208	192,8	54,7	—	8,2554	552,7	157,0	—
25	7,6486	94,1	26,7	—	8,1240	287,9	81,8	—	8,4305	727,8	206,7	—
30	7,6576	103,1	29,3	—	8,3035	466,5	132,5	—	8,512	809,3	229,9	—

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P = Poids initial en grammes.
 P' = Poids après chauffage en grammes.
 P' — P = Augmentation de poids en milligrammes (poids d'oxygène fixé).
 $\alpha = \frac{(P' - P) \text{ mmg.}}{S \text{ cm}^2} = \text{Indice d'oxydation.}$

Nous avons trouvé les résultats suivants :

Désignation des mesures	Brut de cémentation	Trempe 875° à l'eau
Diamètre de l'empreinte en 1/100° mm. faite par le cône de diamant sous 10 k.....	20,5	12
Dureté Rockwell (bille de 1/16" — 100 k.).....	> B-100	> B-100
Dureté Rockwell (cône de diamant — 150 k.).....	C-23	C-64
Dureté sclérosopique.....	30-35	80-85
Dureté Brinell (bille de { d en mm. 10 mm. 3000 k.) { Δ.....	4,15 212	2,45 627

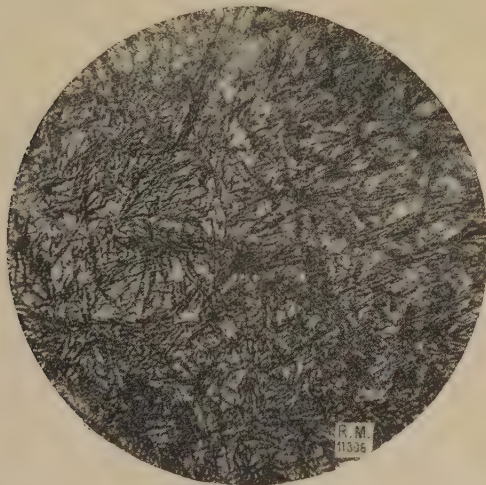


Fig. 177. — Echantillon cémenté à 1.100° pendant 10 heures.
Région avoisinant le bord. ×200.
Attaque : solution alcoolique d'acide nitrique (4 %).

La cémentation par l'uranium communique à l'acier doux une dureté superficielle élevée à l'état brut de cémentation et surtout après trempe. Dans ce dernier cas, la dureté est voisine de celle obtenue par trempe à l'eau à 800° d'un acier à C=0,8 %.

La figure 177 montre l'aspect de la région superficielle d'un échantillon d'acier doux cémenté à l'uranium et trempé à l'eau à 875°. On obtient une structure présentant de grosses aiguilles analogues à de la martensite sur un fond clair semblable à de l'austénite.

B. — RÉSISTANCE AUX ACTIONS OXYDANTES A HAUTE TEMPÉRATURE.

Le tableau III et les courbes des figures 178 et 179 donnent les résultats trouvés :

L'acier doux cémenté par l'uranium est assez peu oxydable à la température de 800°, mais dès qu'on atteint 900° et 1.000°, l'oxydation devient supérieure à celle de l'acier doux non cémenté, chauffé aux mêmes températures.

C. — FACILITÉ DE POLISSAGE.

L'acier doux cémenté par l'uranium est susceptible de prendre facilement un beau poli spéculaire, qui semble ne pas se ternir facilement quand il est exposé à l'air.

D. — CORROSION PAR L'EAU ET PAR LES ACIDES.

Les résultats trouvés sont exposés dans le tableau IV.

Tableau III. — Corrosion par l'eau et par les acides (Uranium)

Eau P' = 4,0685 S = 3,60				Acide chlorhydrique dilué (50%) P' = 3,9669 S = 3,75				Acide sulfurique (33° B) P' = 4,096 S = 3,82				Acide nitrique (18° B) P' = 4,021 S = 3,75			
Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p	Temps	P''	P' - P''	p
3 jours	4,0655	3,0	0,8	15'	3,9577	9,2	2,4	15'	4,0484	1,2	0,3	5'	3,7318	289,2	77,1
15 —	4,058	10,5	2,9	1 heure	3,9283	38,6	10,3	30'	4,0474	2,2	0,6	15'	3,5896	431,4	115,1
24 —	4,056	12,5	3,5	2 —	3,8918	75,1	20	1 heure	4,0425	7,1	1,8	45'	3,3088	712,2	189,9
35 —	4,053	15,5	4,3	6 —	3,8107	156,2	41,6	2 —	4,0032	46,4	12,1	1 h. 45	3,1255	895,5	238,8
46 —	4,050	18,5	5,1	12 —	3,6925	274,4	73,2	5 —	3,9849	64,7	16,9	5 —	2,5405	1480,5	394,8
59 —	4,0465	22,0	6,1	1 jour	3,5949	372,0	99,2	10 —	3,7662	283,4	74,2				
				2 —	3,4851	481,8	128,5	1 jour	3,5745	475,1	124,3				
				5 —	3,3137	653,2	174,2	2 —	2,9014	1148,2	300,5				
				10 —	3,0966	870,3	232,1	5 —	2,7106	1339,0	350,5				
				20 —	2,7840	1182	315,2	10 —	1,6107	2438,9	638,4				

S = Surface de l'échantillon en cm².
 P' = Poids initial en grammes.
 P'' = Poids après corrosion en grammes.
 P' - P'' = Perte de poids en milligrammes.

$$p = \frac{(P' - P'')}{S \text{ cm}^2} = \text{Indice de corrosion.}$$

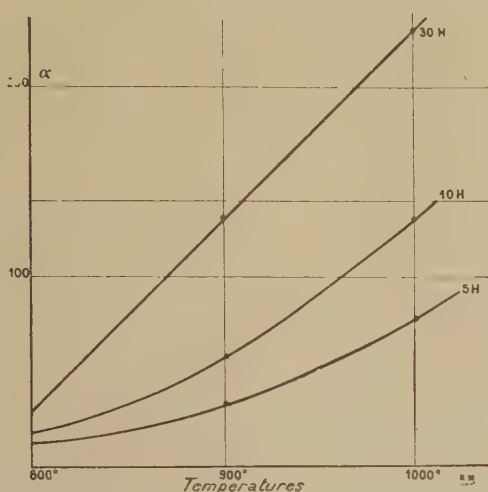


Fig. 178. — En fonction de la température.

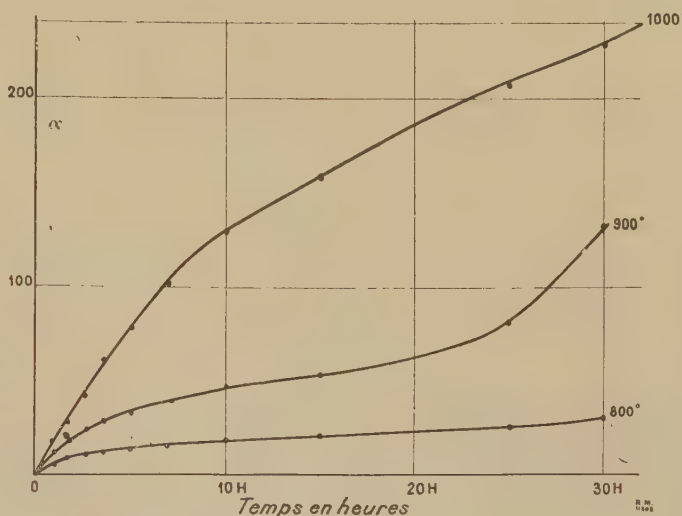


Fig. 179. — En fonction du temps.

1° *Enrouillement*. — L'enrouillement de l'acier doux cémenté par l'uranium est plus rapide que celui de l'acier doux non cémenté.

2° *Corrosion par les acides*. — Très attaqué par l'acide chlorhydrique (50 %) et par l'acide sulfurique (33° B), l'acier doux cémenté par l'uranium l'est beaucoup moins par l'acide nitrique (18° B) que l'acier doux non cémenté. On a, en effet :

Acier doux non cémenté : $p=795,8$ au bout de 5 jours.

Acier doux cémenté par l'uranium : $p=189,9$ au bout de 5 jours.

III. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les résultats que nous venons d'exposer permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° La cémentation des produits ferreux par l'uranium se traduit par une formation d'eutectique, analogue au point de vue structure à la cémentation par le carbone.

2° La cémentation par l'uranium donne aux produits ferreux les propriétés particulières suivantes :

a) Une grande dureté à l'état brut de cémentation et surtout à l'état trempé.

b) Par polissage, on obtient un beau poli, se terminant difficilement à l'air.

c) Un retard dans la corrosion par l'acide nitrique (18° B).

Conclusions générales

○ ○ ○

Réunissant dans un même tableau (voir « Tableau comparatif des différents résultats obtenus ») les résultats obtenus les plus typiques, nous sommes arrivé à établir une classification très nette des différents métaux employés comme ciment dans nos différentes expériences.

Nous pouvons donc énoncer les conclusions générales suivantes (1) :

(1) Pour plus de clarté dans le texte, nous avons cité simplement le nom du métal pour opérer les classifications en sous-entendant que ce sont les « alliages ferreux cimentés par ce métal » qui présentent les caractéristiques considérées.

Tableau comparatif des

Métaux employés comme ciment et aciers témoins	Dureté									
	Brut de cémentation (1)					Trempe (Eau 875°) (2)				
	Classement (3)	Dureté sclérosopique	Dureté Rockwell	Dureté Brinell 10 m/m. 3000 k.		Classement	Dureté sclérosopique	Dureté Rockwell	Dureté Brinell 10 m/m. 3000 k.	
				d	Δ				d	Δ
Acier dur (0.80).....	1	35—40	C—27	3,96	236	1	80—85	C—65	2,40	653
Zirconium... ..	2	30—35	C—26	4,00	229	3	75—80	C—58	2,63	542
Titane.....	3	30—35	C—24	4,10	217	6	60—65	C—50	2,90	444
Uranium	4	30—35	C—23	4,15	212	2	80—85	C—64	2,45	627
Acier demi dur (0.35)	5	30—35	C—22	4,20	207	5	70—75	C—54	2,76	495
Vanadium.....	6	15—20	B—87	4,57	171	4	70—75	C—56	2,70	514
Bore	7	15	B—74	5,10	137	6	60—65	C—50	2,90	444
Chrome	8	—	B—73	5,15	134	8	40—45	C—38	3,45	311
Acier doux (0.15).....	9	—	B—70	5,25	128	»	—	—	—	—
Molybdène	10	—	B—67	5,40	121	11	20—25	C—15	4,50	179
Tungstène.....	11	—	B—65	5,50	116	12	20—25	C—9	4,80	181
Cobalt.....	12	—	B—64	5,55	114	9	40—45	C—37	3,50	302
Tantale.....	13	—	B—62	5,65	109	10	20—25	C—16	4,45	183

(1) État recuit pour l'acier demi dur (0,35) et l'acier eutectoïde (0,80).

(2) Trempe eau 850° pour l'acier demi dur et trempé eau 800° pour l'acier dur.

(3) Les chiffres de la colonne "classement" sont les numéros d'ordre qu'on peut donner à chaque métal, pour

(4) C : Diamant sous 150 kg. B : Bille sous 100 kg.

1° *Au point de vue mécanisme de cémentation.* — Dans toutes nos déterminations nous avons constaté que la couche cémentée obtenue possédait une épaisseur qui croît lorsque :

- a) La température de chauffage croît.
- b) Le temps de chauffage croît.
- c) La teneur en carbone de l'alliage ferreux à cémenter décroît.

A noter cependant le chrome, le tantale et le vanadium, qui donnent à l'acier une couche cémentée assez complexe, présentant des anomalies dans la variation de son épaisseur. Nous nous sommes d'ailleurs étendus en détails sur ces points particuliers.

2° *Au point de vue de la dureté superficielle.* — Les métaux donnant les duretés les plus élevées sont :

- a) *A l'état brut de cémentation* : le zirconium, le titane, l'uranium et le vanadium.

b) *A l'état trempé* : l'uranium, le zirconium, le vanadium, le titane et le bore.

3° *Au point de vue oxydation à haute température.* — Le zirconium est certainement de beaucoup le plus intéressant métal à employer comme ciment. Les indices d'oxydation trouvés à 800°, 900° et 1.000° sont très nettement inférieurs à ceux déterminés pour tous les autres métaux : la protection de la couche cémentée ainsi obtenue est extrêmement efficace contre la formation d'oxyde. Le chrome donne également de bons résultats, mais ils sont loin de se rapprocher de ceux obtenus par cémentation au zirconium.

4° *Au point de vue corrosion par l'eau.* — Deux métaux vraiment intéressants : le tantale et le chrome; tous les autres donnent des couches cémentées ne résistant pas à l'enrouillement.

5° *Au point de vue corrosion par les acides.*

- a) *Par l'acide chlorhydrique (50 %).* — Le molyb-

différents résultats obtenus.

Oxydation						Corrosion							
800° — 30 h.		900° — 30 h.		1000° — 30 h.		Eau		HCL (50 %)		So ⁴ H ² 33° B		No ³ H 18° B	
Classement	α	Classement	α	Classement	α	Classement	p. 59 jours	Classement	p. 5 jours	Classement	p. 5 jours	Classement	p. 45'
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1	2,2	1	6,6	1	19,8	9	8,3	4	58,2	10	500	7	322,1
3	17,8	4	89,3	3	155,4	8	6,7	11	224,1	11	600	6	309,1
5	29,3	10	132,5	8	229,9	7	6,1	8	174,2	8	350,5	2	189,9
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
6	36,2	11	160,8	10	239,0	3	2,7	3	40,4	9	398,6	5	288,1
4	18,3	9	127,7	11	287,9	11	12,2	2	30,1	3	116,2	9	350,9
2	17,6	2	38,6	2	144,4	2	1,1	7	138,2	6	241,2	1	1,9
11	46,6	3	88,6	5	179,9	5	3,6	9	205,6	4	126,7	11	795,8
9	41,2	7	116,2	9	232,2	10	9,2	1	28,1	7	277,5	8	337,9
10	43,0	5	110,0	7	224,2	4	2,8	6	89,7	1	31,3	10	375,0
7	38,5	6	110,4	4	167,8	6	3,8	5	84,7	2	60,6	4	275,9
8	39,9	8	119,5	6	183,5	1	0,9	10	211,8	5	159,9	3	272,8

chaque propriété. Le n° 1 correspond aux caractéristiques les meilleures.

dène donne une corrosion relativement faible; le bore et le vanadium donnent également de bons résultats.

b) *Par l'acide sulfurique* (33° B). — Le tungstène retarde beaucoup la corrosion : il faut également citer le cobalt.

c) *Par l'acide nitrique* (18° B). — La corrosion des couches cémentées obtenues par les différents métaux étudiés a toujours été extrêmement violente. Il faut cependant citer le chrome, qui donne des résultats tout-à-fait remarquables. On peut dire que les couches cémentées obtenues sur l'acier doux à l'aide de ce métal rendent cet alliage ferreux presque totalement inattaquable par l'acide nitrique (18° B).

A noter également que l'uranium, bien que formant des couches cémentées très attaquables, donne des indices de corrosion bien moindres que ceux relatifs aux autres métaux.

Nous avons montré plusieurs fois, au cours de cette thèse, l'intérêt des recherches sur les diverses cémentations métalliques. On peut maintenant s'en rendre encore plus nettement compte : indépendamment de propriétés apportées par chaque procédé particulier, l'étude des diffusions intersolides rend possible l'appréciation des différents diagrammes, l'émission d'hypothèses relatives aux diagrammes incomplets ou non existants, l'appréciation de certains travaux sur les alliages considérés. Nous n'insisterons pas davantage sur ces divers points, car successivement, au cours des différents chapitres du présent travail, nous avons confirmé le diagramme fer-tungstène de MM. Honda et Murakami, ainsi que le diagramme fer-molybdène,

envisagé un diagramme hypothétique fer-tantale, signalé l'existence d'une combinaison de fer et de cobalt déjà déterminée par M. Weiss au moyen d'une tout autre méthode, etc.

Nous ajouterons encore que le grand problème des cémentations métalliques est appelé à donner des solutions particulièrement intéressantes au point de vue revêtement des métaux. Sans vouloir dire que les procédés de cémentation sont supérieurs aux procédés de recouvrements électrolytiques, il faut avouer que les premiers présentent l'avantage de donner une zone superficielle plus importante et surtout « accrochée » d'une façon plus parfaite au reste du métal.

Dans ce cas, plus de solution de continuité entre le revêtement et le support, mais un seul alliage, dont la composition superficielle est différente de celle du cœur de la pièce. C'est là, à notre avis, le gros intérêt de la cémentation, quand les conditions du problème à réaliser le permettent.

D'ailleurs le procédé électrolytique et le procédé de cémentation peuvent se compléter l'un l'autre, de la manière suivante : nous avons constaté, par exemple, que des pièces d'acier doux recouvertes de chrome par voie électrolytique et chauffées à 1.200° pendant 10 heures présentent au microscope une structure superficielle assez semblable à celle des produits « chromisés » par cémentation. Le chrome déposé semblait avoir diffusé dans la masse; des expériences ultérieures confirmeront ce point d'une manière précise.

Il y aurait d'ailleurs peut-être là le principe d'une méthode de cémentation très intéressante, évitant la réduction du ciment en poudre très fine et réalisant un contact parfait du ciment avec la pièce à cémenter.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

LA MÉTALLOGRAPHIE PAR LES RAYONS X

Vu et approuvé :

Paris, le 12 mai 1927,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
Ch. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
S. CHARLÉTY.

